

Synthese und Charakterisierung von *nano*-SrF₂ und -YbF₃ für Anwendungen in der Dentalmedizin

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Larisa Schmidt

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. E. Kemnitz
 2. Prof. Dr. T. Braun
 3. Prof. Dr. W. Tremel

Tag der mündlichen Prüfung: 09.03.2015

Kurzfassung

Das Ziel der Promotionsarbeit ist es optisch transparente, nanoskalige Strontiumfluorid- und Ytterbiumfluorid-Sole hoher Konzentration für mögliche Anwendung in der Dentalmedizin zu synthetisieren. Der Einsatz von SrF_2 und YbF_3 als anorganische Füllkörper in dentalen Kompositen ist aufgrund ihrer hohen Röntgenopazität und ihrer langsamen Fluoridfreisetzung von großem Interesse, da diese Eigenschaften den Dentalmaterialien einen langfristigen kariesprotektiven Effekt verleihen. Über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese ist es gelungen nanoskalige MF_n -Sole ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Yb}$) erfolgreich herzustellen. Die Umsetzung der Metallpräkursoren mit alkoholischer HF-Lösung im organischen Lösungsmittel führt zu transparenten, niedrig viskosen Solen. Mittels DLS, XRD und TEM wurden die Sole hinsichtlich ihrer Partikelgröße und ihres Alterungsverhaltens untersucht. Mittels WAXS-Messungen wurde das Alterungsverhalten der SrF_2 -Sole analysiert. Eine durch den Prozess der Ostwald-Reifung bedingte Zunahme der Kristallitgröße konnte als Ursache für die Gelierung der Sole nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe der XRD und ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie wurde eine fluorhaltige, kristalline Spezies als Intermediat in der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese des SrF_2 nachgewiesen. DLS-Untersuchungen an Ytterbium-Solen zeigen eine Bildung von Partikeln im unteren Nanometerbereich sowie eine konzentrationsabhängige Partikelgrößenverteilung der Solpartikel. Die erhaltenen Xerogele sind röntgenamorph. Zudem konnten neue Yb(III)-Komplexe isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden. Die vorliegende Arbeit zeigt eine Möglichkeit, wie Kompositmaterialien auf Basis von *nano*- MF_n ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Yb}$) hergestellt werden können. Ausgehend von transparenten Solen konnten transparente Komposite mit einem großen Anteil an anorganischen Komponenten synthetisiert werden.

Des Weiteren wurde die fluorolytische Sol-Gel-Synthese auf die Synthese von Nanopartikeln im System SrF_2 - YbF_3 übertragen. Die Untersuchungen mittels DLS und TEM zeigen die Bildung von monodispersen Partikeln mit Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich. Die nichtstöchiometrischen Phasen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ sind durch einen weiten Homogenitätsbereich (bis ca. 50 mol-% Yb) charakterisiert und zeigen Anwendungspotential auf den Gebieten der Medizin, Zahnmedizin und Optik.

Schlagwörter: Sol-Gel-Synthese, Nanokomposite, Strontiumfluorid, Ytterbiumfluorid

Abstract

The focus of this thesis is the synthesis and characterization of nanoscopic metal fluorides for dental applications. SrF_2 and YbF_3 are of great interest in dentistry as inorganic fillers in composites providing a long-term fluoride release, radiopacity and low solubility in order to prevent and inhibit caries development. Nanoscopic metal fluorides MF_n ($M = \text{Sr}, \text{Yb}$) have been successfully synthesized *via* the fluorolytic sol-gel synthesis. The reaction of the metal precursors with alcoholic HF solution in organic solvents yields in transparent sols of high concentrations and low viscosity. DLS, TEM and XRD confirmed the formation of sol particles in the lower nm range and were used to characterize the particles as well as the aging behavior of the sols. The aging process of SrF_2 sols was investigated using WAXS. As a result, Ostwald ripening as a reason for gel formation can be excluded. Mechanistic insights were gained by following the reaction progress. A fluorine-containing crystalline species was detected by XRD and solid state ^{19}F MAS NMR spectroscopy indicating the formation of an intermediate phase during the fluorolysis reaction. The investigation by DLS and TEM revealed the existence of ytterbium fluoride sol particles with diameter of approximately 5 nm. Additionally, DLS studies show a concentration dependency on particle size. XRD revealed total amorphousness of the product. In addition, new ytterbium(III) complexes were isolated and structurally characterized by X-ray analysis. Furthermore, the fluorolytic sol-gel synthesis has been modified for the preparation of transparent nanocomposite bulk materials. Large amounts of nanoscopic metal fluorides MF_n ($M=\text{Sr}, \text{Yb}$) can be embedded in the organic polymer matrix commonly used in dentistry without facing loss of visual optical transparency.

A new approach to prepare nanoparticles in SrF_2 - YbF_3 systems *via* the fluorolytic sol-gel synthesis is presented. The investigations by DLS and TEM revealed the presence of monodisperse solid particles with sizes in the lower nm range. The $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ nonstoichiometric fluorite phases are characterized by a wide range of homogeneity (up to *approx.* 50 mol % Yb) and show promise of a wide range of applicability in the areas of medicine, dentistry and optics.

Keywords: sol-gel synthesis, nanocomposite materials, strontium fluoride, ytterbium fluoride

"τῆς δ' ἀρετῆς ἰδρῶτα θεοὶ προπάροιθεν ἔθηκαν ἀθάνατοι·"

(Hesiod, Werke und Tage, 289 f.)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	iv
Abkürzungsverzeichnis.....	viii
1. Einleitung und Motivation.....	1
2. Einführung und Grundlagen.....	4
2.1 Ätiologie und Pathogenese der Zahnkaries	4
2.2 Therapie der Zahnkaries	10
2.2.1 Wirkungsmechanismus der Fluoride	10
2.2.2 Non-invasive Therapie	14
2.2.3 Mikro-invasive Therapie	17
2.2.4 Minimal-invasive Therapie.....	18
2.3 Moderne Entwicklung	21
2.3.1 Nanopartikel in der Dentalmedizin.....	23
2.3.2 Nanoskalige Metallfluoride	24
2.4 Sol-Gel-Synthese von Nanomaterialien	27
2.4.1 Stabilität von Solpartikeln	29
2.4.2 Nanokomposite	33
Ergebnisse und Diskussion	37
3. Charakterisierung von <i>nano</i>-SrF₂ und Synthese von Nanokompositen	37
3.1 Bisheriger Kenntnisstand.....	37
3.2 Untersuchung des Prozesses der Solalterung	38
3.3 Mechanistische Untersuchungen	44
3.4 Darstellung von Nanokompositen auf Basis von <i>nano</i> -SrF ₂	60
3.4.1 Synthese von Solen höherer Konzentration durch Variation der Syntheseparameter	61
3.4.2 Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen SrF ₂ -Partikel mit Phosphonsäuren	63
3.4.3 Synthese von SrF ₂ -Solen höherer Konzentration direkt im Monomer	67
3.5 Zusammenfassung	71
4. Synthese und Charakterisierung von <i>nano</i>-Ytterbiumfluorid.....	72
4.1 Entwicklung der Synthese	72
4.2 Charakterisierung des Produktes	76
4.3 Solalterung.....	88

4.4 Herstellung von transparenten Yb-basierten Nanokompositmaterialien.....	94
4.5 Zusammenfassung	98
5. Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln im System $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$.....	100
5.1 Motivation und Literaturüberblick	100
5.2 Synthese und Charakterisierung von <i>nano</i> - $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	103
5.3 Thermische Behandlung nichtstöchiometrischer Phasen	111
5.4 Synthese und Charakterisierung von <i>nano</i> - $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ausgehend von	
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	115
5.5 Herstellung von Nanokompositen auf Basis von <i>nano</i> - $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	117
5.6 Zusammenfassung	118
6. Zusammenfassung und Ausblick	120
7. Experimenteller Teil	125
7.1 Verwendete Chemikalien	125
7.2 Synthesevorschriften	125
7.3 Allgemeine Arbeitstechniken	127
Literaturverzeichnis.....	130
Abbildungsverzeichnis	142
Tabellenverzeichnis	147
Anhang	148
Danksagung.....	151
Selbstständigkeitserklärung	153

Abkürzungsverzeichnis

ATR	<i>engl. attenuated total reflexion</i> , abgeschwächte Totalreflexion
BPO	Dibenzoylperoxid
CP	<i>engl. cross polarization</i> , Kreuzpolarisation
DLS	<i>engl. dynamic light scattering</i> , Dynamische Lichtstreuung
DTA	Differenz-Thermoanalyse
eq.	Äquivalent
EDXS	<i>engl. energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EtOH	Ethanol
HF	Fluorwasserstoff
HOAc	Essigsäure
HDDMA	Hexandioldimethacrylat
HRTEM	<i>engl. high resolution transmission electron microscopy</i> , Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
LM	Lösungsmittel
MAS	<i>engl. magic angle spinning</i>
MeOH	Methanol
MiP	1-Methoxy-2-propanol
NMR	<i>engl. nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
PDF	<i>engl. powder diffraction file</i>
PPA	Phenylphosphonsäure
<i>S. mutans</i>	<i>Streptococcus mutans</i>
STEM	<i>engl. scanning TEM</i>
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TG	Thermogravimetrie
TPO	2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid
WAXS	<i>engl. wide angle X-ray scattering</i> , Röntgenweitwinkelstreuung
XRD	<i>engl. X-ray diffraction</i> , Röntgenpulverdiffraktometrie

1. Einleitung und Motivation

Grundlage und Motivation dieser Arbeit ist das Forschungsinteresse an Fluoriden, weil sie aufgrund ihrer kariesprotektiven Wirkung heutzutage eine entscheidende Rolle in der Kariesprävention einnehmen. Zahnkaries ist eine Infektionskrankheit. Sie gehört zu den häufigsten Erkrankungen der Zahnhartsubstanz und kann aufgrund ihres multifaktoriellen Charakters bei jedem Menschen jeden Alters und jeder Bevölkerungsgruppe auftreten. Laut Weltgesundheitsorganisation (WHO) sind fast 95 % der Bevölkerung im Laufe ihres Lebens davon betroffen, weshalb die Zahnkaries zu den häufigsten Erkrankungen des Menschen überhaupt zählt.[1]

Der hohe Stellenwert der Fluoride wird in zahlreichen Studien zur Kariesprävention und Kariesprophylaxe verdeutlicht und führte zur Entwicklung und Verbesserung der Prophylaxestrategien. Moderne Konzepte zur Kariesprävention basieren zunehmend auf der Verzahnung von präventiven und invasiven Methoden. Zu den präventiven Behandlungsmethoden gehört die sogenannte topische Fluoridierung. Dabei handelt es sich um direkte, lokal applizierte Fluoridanwendungen in der Mundhöhle, deren Ziel es ist, die Fluoridkonzentration im Speichel, in der Plaque und auf der Zahnschmelzoberfläche zu erhöhen. Dabei stehen verschiedene Mundhygieneartikel wie Zahncremes und Mundspülungen zur Verfügung, die allesamt lösliche Fluoride enthalten, weshalb ihre Wirkung nur von kurzer Dauer ist. Daher sind hohe Anwendungsfrequenzen erforderlich. Die invasive Behandlungstherapie setzt vorrangig auf minimal- bzw. mikro-invasive Methoden wie z. B. die Kariesinfiltration. Diese Behandlungsmethoden sind besonders substanzschonend, erfordern deswegen aber geeignete Dentalmaterialien und setzen außerdem eine genaue Diagnose voraus. Auch in Hinblick auf die demographische Entwicklung unserer Gesellschaft und die damit verbundene Zunahme der Lebenserwartung werden Dentalmaterialien mit verbesserten antikariogenen Eigenschaften immer notwendiger. Vor allem mikro- und minimal-invasive Methoden, bei denen der Verlust an gesundem Zahnschmelz minimal gehalten wird, gewinnen zunehmend an Bedeutung. Dies ist insofern wichtig, da der Zahnschmelz als zellfreies Gewebe vorliegt, demnach keinem physiologischen Metabolismus unterliegt und folglich, nach bisherigem Entwicklungsstand, nicht regeneriert werden kann. Bei restaurativen Therapien, vor allem bei mikro- bzw. minimal-invasiven Methoden wie der Kariesinfiltration oder der Zahnfüllungstherapie, gibt es bislang sehr wenige Möglichkeiten, karieshemmende fluoridbasierte Eigenschaften in Füllungsmaterialien, wie z. B. Dentalkomposite, zu integrieren. Dentalkomposite setzen sich in der Regel aus einer organischen Matrix zusammen, die aus Monomeren und Comonomeren sowie aus einem anorganischen Füllkörper besteht. Für die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komposite sind vorwiegend die anorganischen Füllkörper verantwortlich. Die moderne Forschung baut auf den Einsatz von Füllkörpern, welche neue und bessere Eigenschaften der

Komposite ermöglichen: Adressierte Eigenschaften sind z. B. die Erhöhung der Festigkeit und Stabilität, Verringerung der Polymerisationsschrumpfung, antikariogene Wirkung und Ausnutzung der Röntgenopazität.

Durch die kontinuierliche Weiterentwicklung in der Nanotechnologie sind in den letzten Jahren nanoskalige Metallfluoride in Form anorganischer Füllkörper in Dentalkompositen in den Fokus der Wissenschaft und Medizin gerückt. So konnte z. B. gezeigt werden, dass *nano*-CaF₂-basierte Dentalkomposite mit bis zu 30 Gew.-% an CaF₂ eine viel höhere und vor allem langfristige Fluoridfreisetzung aufweisen als die bis dahin verwendeten Materialien.[2],[3] Dies ist primär mit einer kleineren Partikelgröße und einer daraus resultierenden größeren spezifischen Oberfläche von nanoskaligem CaF₂ gegenüber makroskopischem CaF₂ zu begründen.

Fluoride schwerer Elemente wie z. B. Strontium und Ytterbium haben den Vorteil, dass sie neben dem langsamen fluoridfreisetzenden Potential auch eine gute Röntgenopazität aufweisen. Diese stellt insbesondere bei invasiven Methoden eine wichtige Anforderung an das Material dar, da nur so eine sichere diagnostische Abgrenzung zwischen gesundem Zahnschmelz, Dentin, Füllungsmaterial und kariöser Läsion garantiert werden kann. Es wird zudem davon ausgegangen, dass die fluoridischen Füllstoffe biologisch nahezu gänzlich inert sind und aufgrund ihrer geringen Löslichkeit keine relevante Gesundheitsgefährdung darstellen. Der Eintrag der nanoskaligen Metallfluoride in Dentalmaterialien war bisher durch ihre begrenzte Kompatibilität mit der organischen Matrix beschränkt, z. T. auch weil sie in Form von Nanopulvern eingebracht worden sind. Dabei variiert die Partikelgröße von ca. 30-700 nm, was eine Herausforderung für eine vollständige Dispersion und homogene Verteilung der Partikel im Kompositmaterial ist.

Vor einigen Jahren wurde mit der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese eine milde und effiziente Synthesemöglichkeit zur Darstellung nanoskaliger Metallfluoride als transparente Sole mit Solpartikeln im unteren Nanometerbereich (< 20 nm) entwickelt.[4] Im Laufe der Zeit konnte sich die Synthese schwerlöslicher *nano*-Metallfluoride für verschiedene Anwendungen in der Optik und Katalyse bereits erfolgreich etablieren.[5],[6],[7]

Auf Grundlage dieser Überlegungen und Erkenntnisse ergibt sich folgende Zielstellung für diese Arbeit:

Schwerpunkt der vorliegenden Promotionsarbeit ist die Synthese und Entwicklung von Dentalkompositen, welche neben den in der heutigen Praxis erforderlichen Eigenschaften, wie z. B. gute chemische und mechanische Stabilität sowie ästhetische Anforderung, auch einen antikariogenen und antibakteriellen Effekt sowie sichere röntgenographische Diagnostik ermöglichen sollen. Die Synthese optisch transparenter nanoskaliger Strontiumfluorid- und Ytterbiumfluorid-Sole hoher Konzentration für Anwendungen in der Dentalmedizin ist Ziel dieser Arbeit. Die Auswahl dieser Metallfluoride basiert sowohl auf ihrem fluoridfreisetzenden und deshalb antikariogenen Potential als auch auf einer ausreichenden Röntgenopazität, die sie wegen der schweren Kationen aufweisen

können. Diese Sole sollen sowohl in einer möglichst hohen Konzentration vorliegen als auch eine gute Kompatibilität zu den in der Dentalmedizin verwendeten Dimethacrylaten aufweisen. Im Verlauf dieser Arbeit werden für beide Systeme Syntheseprotokolle entwickelt und bei Bedarf optimiert. Die wesentliche Herausforderung besteht darin, nach erfolgreicher Entwicklung der MF_n -Sol-Synthese die nanoskaligen Metallfluoride kompatibel zu den organischen Polymersystemen zu machen, mit dem Ziel transparente Nanokompositmaterialien zu erhalten.

Des Weiteren sollen mit Hilfe anspruchsvoller analytischer Methoden, wie u.a. der Röntgenpulverdiffraktometrie, der Transmissionselektronenmikroskopie, der Festkörper-NMR-Spektroskopie und der Dynamischen Lichtstreuung mechanistische Einblicke in die fluorolytische Sol-Gel-Synthese beider Systeme gewonnen sowie strukturelle und chemische Informationen über mögliche Intermediatphasen erhalten werden. Diese Methoden werden ebenso zur Untersuchung des Alterungsprozesses der Sole hinsichtlich einer möglichen Agglomeration, Gelierung und Ostwald-Reifung herangezogen.

Aufbauend auf den aus beiden Systemen erhaltenen Erkenntnissen werden abschließend gemischte nanoskalige Strontium-Ytterbium-Fluorid-Sole synthetisiert und charakterisiert.

2. Einführung und Grundlagen

2.1 Ätiologie und Pathogenese der Zahnkaries

Die Zahnkaries (*lat.: caries dentium*) ist vereinfacht gesehen eine posteruptive pathologische Erkrankung der Zahnhartsubstanz (Zahnschmelz, Dentin), die sich durch lokale Demineralisation und Auflösung des Zahnhartgewebes äußert und zur Bildung und Entstehung von Läsionen und Kavitäten führen kann. Hervorgerufen durch organische Säuren, welche durch orale kariogene Bakterien in der Plaque erzeugt werden, beginnt dieser Prozess in der Regel mit der Demineralisation des Zahnschmelzes und geht dann, wenn nicht weiter behandelt, zu dem darunter liegenden Dentin und schließlich zur Pulpa. Zahnkaries gilt als eine multifaktorielle Erkrankung und gehört heutzutage zu den häufigsten Erkrankungen der Zahnhartsubstanz.

Um die Faktoren, die zur Entstehung der Karies führen, nachzuvollziehen, müssen die Zusammensetzung, Eigenschaften und Histologie der Zahnhartsubstanz näher betrachtet werden. Der Zahnschmelz ist die am stärksten mineralisierte Substanz und dementsprechend das härteste Gewebe im menschlichen Organismus. Den Hauptbestandteil des Zahnschmelzes machen Apatitkristalle aus (95 %). Bis zu 4 % des Schmelzes bestehen aus Wasser und bis zu 2 % nimmt die nichtkristalline organische Matrix ein. Diese organische Matrix, in der Regel bestehend aus löslichen und unlöslichen Proteinen (z.B. Amelogenin und Enamelin) und geringen Anteilen an Lipiden und Kohlenhydraten, spielt für den Kristallisationsprozess im Zahnschmelz, d.h. für die Bildung der Kristalle und deren Wachstumsregelung, eine wichtige Rolle.[8],[9] Die allgemeine Formel der Apatite lautet $\text{Ca}_5(\text{PO})_3\text{X}$, wobei X verschiedene mögliche Ionen ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$) präsentiert. Ungefähr 75 % der Apatite im Zahnschmelz sind Hydroxylapatite, 12 % Carbonatapatite und 4 % Fluorapatite. Allerdings, bedingt durch einen Mangel an Ca^{2+} -, PO_4^{3-} - und OH^- -Ionen, liegen die Apatitkristalle als nichtstöchiometrische Verbindungen des Typs $\text{Ca}_{5-z}(\text{PO})_{3-y}\text{X}$ vor. Die Fehlstellen im Kristallgitter werden u.a. von Magnesium, Natrium, Kalium, Zinn, Eisen, Chlor und weiteren nachgewiesenen Spurenelementen besetzt.[10] Häufig wird menschlicher Zahnschmelz als Schmelz des Typs Carbonat-Hydroxylapatit bezeichnet. Es ist allgemein bekannt, dass Carbonatapatit eine höhere Löslichkeit aufweist als Fluorapatit und seine Konzentration in den tieferen Schichten des Zahnschmelzes höher ist. Die Schmelzprismen aus Carbonat-Hydroxylapatit sind zudem in saurem Milieu wesentlich besser löslich als die des reinen Hydroxylapatits.[9] Alle Apatitkristalle kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem. Jeder Kristall ist von einer dünnen Schicht stark gebundener Wassermoleküle umgeben, die nicht einmal bei einer Temperatur von 110 °C verdunsten. Die Kristalle sind lang (bis zu 1 mm), weisen eine Breite von ca. 50 nm und eine Dicke von ca. 25 nm auf. Etwa 100 Apatitkristalle, die von einer organischen Matrix, bestehend aus Proteinen und Lipiden, umhüllt sind, sind parallel zu

2. Kapitel

einem sogenannten Schmelzprisma zusammengefügt.[11] Eine schematische Darstellung des Apatitkristalls sowie des Schmelzprisma ist in Abbildung 1 abgebildet. Bei mikroskopischer Betrachtung gesunder Zähne ist festzustellen, dass Zahnschmelz eine strukturelle Anordnung dieser Schmelzprismen aufweist. Diese verlaufen wellenartig von der Schmelz-Dentin-Grenze bis zur äußeren Schmelzoberfläche, wobei sie von innen nach außen an Dicke zunehmen. Mit einem Durchmesser von 4-8 μm stellen sie die histologische Grundeinheit des Zahnschmelzes dar.[11] Die Kristalle im Prismenkern verlaufen mit ihrer *c*-Achse parallel zu der langen Achse des Prismas. An der Peripherie eines jeden Prismas weichen die Kristalle jedoch von ihrer Ausrichtung ab, was zur Ausbildung von interkristallinen Räumen führt, deren Bestandteil hauptsächlich Wasser und organische Materie sind. Solche interkristallinen Räume, häufig auch als Mikroporen des Zahnschmelzes bezeichnet, bilden Diffusionswege innerhalb des Schmelzes und stellen ein wichtiges Merkmal im Hinblick auf die Pathogenese der Zahnkaries dar. Da sich Zahnschmelz wie eine poröse Membran verhält, können kleinere Ionen und Moleküle über die interkristallinen und interprismatischen Räume viel einfacher in tiefere Schichten eindringen als große Moleküle. Zudem erhöht sich beim Einwirken der im Zuge des Metabolismus kariogener Bakterien der oralen Mundflora gebildeten Säuren auf den Zahnschmelz die Löslichkeit der Apatitkristalle, so dass größere interkristalline Räume entstehen. Es muss erwähnt werden, dass die Zahnschmelzoberfläche durch einen höheren Grad an Mineralisation und struktureller Ordnung, an größerer Härte und Dichte und demnach durch eine größere Resistenz gegenüber der Säureeinwirkung gekennzeichnet ist als tiefere Zahnschmelzschichten, weswegen sie eine viel höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Karies aufweist.

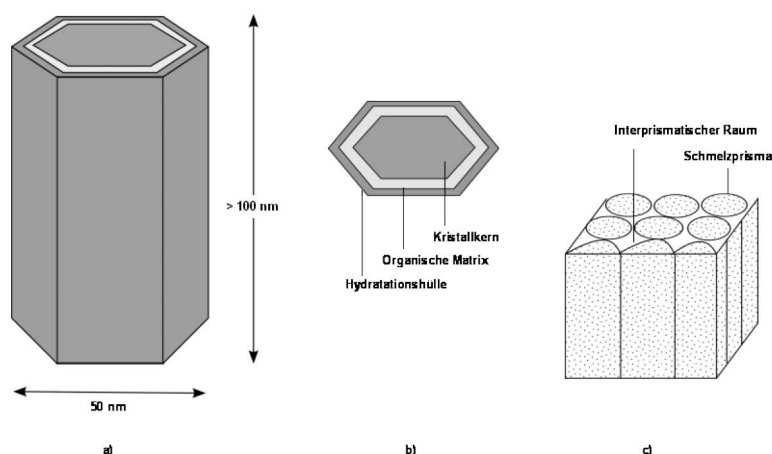


Abbildung 1.: a), b) Schematische Darstellung eines Apatitkristalls und c) Schematische Darstellung des Schmelzprismas mit interprismatischem Raum.

Einen wesentlichen Bestandteil der Pathogenese der Zahnkaries stellt der Zahnbelag (Plaque) dar und demzufolge wird seine Zusammensetzung und Entstehung hier kurz erläutert. Generell findet die Pellikel- und Plaquebildung auf der Zahnschmelzoberfläche statt. Die Pellikel ist ein dünner abakterieller Biofilm auf der Zahnschmelzoberfläche, bestehend aus einer Art Niederschlag aus Speichelproteinen, der sich ca. 20-30 Minuten nach Nahrungsaufnahme bildet und dessen Bildung bei niedrigen pH-Werten beschleunigt wird. Das Anhaften der präzipitierten Proteine auf die Zahnschmelzoberfläche wird durch ionische Bindungen und hydrophobe Wechselwirkungen ermöglicht.[9] Die Pellikel dient als eine Art Barriere zur Regulierung sowohl der De- und Remineralisationsprozesse des Zahnschmelzes als auch zur Kontrolle der Zusammensetzung der an der Plaquebildung beteiligten bakteriellen Mundflora. Somit besitzt die Pellikel einerseits vielseitige Schutzfunktionen, schafft aber gleichzeitig die Voraussetzung für das Anhaften der Bakterien und Mikroorganismen auf der Zahnschmelzoberfläche, was letztlich die Bildung der bakteriellen Plaque ermöglicht. Grundsätzlich kann die Plaque als eine Art Ansammlung von Bakterien in Form eines Filmes oder einer Schicht auf der Zahnschmelzoberfläche betrachtet werden, die sowohl aerobe als auch fakultativ anaerobe Bakterien enthält. Hinsichtlich der Pathophysiologie der Zahnkaries stellt die Plaque eine Ursache für diese in Form einer pathogenen Ablagerung von Mikroorganismen, wie z. B. Streptokokken, Laktobazillen und Staphylokokken auf der Zahnoberfläche dar. Diese Etablierung der kariogenen Bakterien, allen voran *Streptococcus mutans* (*S. mutans*) erfolgt in drei Phasen.[9],[12] In der Adhärenzphase findet mittels eines adhäsiven Oberflächenproteins ein Anhaften des *S. mutans* an spezifische Rezeptoren der Pellikel statt. In der zweiten Phase, der Akkumulation, binden weitere *S. mutans* an bereits an der Oberfläche haftende Organismen mittels einer glucanvermittelten Adhäsion. Mit Hilfe von Glucan-Bindeproteinen (*Glucan binding proteine*, GBP) erfolgt eine Quervernetzung weiterer Bakterien über Glucanmoleküle, die zuvor an der Oberfläche des *S. mutans* mittels Glykosyltransferase synthetisiert wurden, so dass sich als Ergebnis eine dicke Schicht an kariogenen Bakterien auf der Pellikel bildet (Abb. 2).[13] In der dritten Phase, der Interaktion, treten diese Bakterien nun in Wechselwirkung mit dem Zahnschmelz.

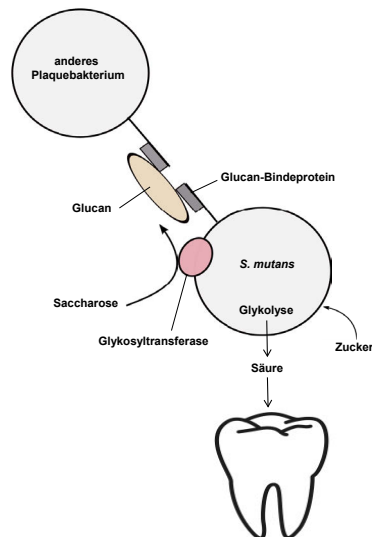


Abbildung 2.: Schematische Darstellung der glucanvermittelten Adhäsion von kariogenen Plaquebakterien an die Zahnschmelzoberfläche.

Alle Mikroorganismen der Plaque gehören zur permanenten Mundflora und weisen unter Normalbedingungen eine geringe pathogene Wirkung auf. Allerdings nimmt bei fehlender oder nicht ausreichender Mundhygiene die Anzahl der pathogenen Bakterien in der Plaque deutlich zu und es findet, begleitet vom Reifeprozess der Plaque, in der Interaktionsphase eine Reihe von biochemischen Prozessen statt. Fakultativ anaerobe Bakterien (*S. mutans*) besitzen aufgrund der Plaqueverdichtung einen Wachstumsvorteil gegenüber aeroben Bakterien, so dass in direkter Nähe zu der Zahnschmelzoberfläche die Bakterien (*S. mutans*) in eine anaerobe Atmung übergehen, deren Produkte verschiedene organische Säuren (z. B. Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure) sind.[14] Der Speichel kann aufgrund der großen Dicke der bakteriellen Plaque die entsprechenden Säuren nicht neutralisieren. Ihre Konzentration nimmt zu und resultiert folglich in der pathologischen Veränderung des Zahnschmelzes: der Zahnkaries.

In den letzten Jahrzehnten sind vermehrt Beiträge und Erkenntnisse zum besseren Verständnis der Ätiologie und Pathogenese der Zahnkaries, also dem Prozess der Demineralisation und Zerstörung der Zahnhartsubstanz, geleistet worden. Faktoren wie die mikrobiologische Änderung der Plaqueflora, die Zusammensetzung, Löslichkeit und der strukturelle Aufbau des Zahnschmelzes, die Rolle und Qualität des Speichels, Diffusionsprozesse, biochemische Prozesse der Säurebildung aus niedermolekularen Kohlenhydraten, physikalisch-chemische Prozesse bei der Entstehung von Läsionen sowie die Kinetik der Demineralisation und die entsprechenden Umkehrprozesse spielen eine entscheidende Rolle bei der Kariesentstehung. Im Einzelnen sind diese Schritte äußerst komplex. Im Folgenden werden sie in ihren Grundzügen beschrieben.

2. Kapitel

Die unmittelbare Ursache der Demineralisation bei kariösen Vorgängen sind organische Säuren, die während der anaeroben Fermentation durch kariogene Mikroorganismen in der bakteriellen Plaque entstehen. Im Zuge ihres Energiestoffwechsels bauen die Mikroorganismen die über die Nahrung aufgenommenen fermentativen Kohlenhydrate u.a. zu Lactat ab, was zu einer lokalen Änderung des pH-Wertes auf der Zahnoberfläche führt. Bei unzureichender Mundhygiene, und folglich einer hohen Konzentration an freien Protonen, erreicht dieser den kritischen Wert von $\text{pH} = 5.4$. [15],[16],[17] Bei einer länger andauernden Aufrechterhaltung des sauren Milieus erfolgt die Auflösung der Apatitkristalle zuerst an der Zahnschmelzoberfläche. Dabei werden die Ca^{2+} - und PO_4^{3-} -Ionen aus den Apatitkristallen der Zahnschmelzstruktur herausgelöst. Neben der Demineralisation wird die Zunahme des Porenvolumens im Zahnschmelz beobachtet. Halten die kariogenen Bedingungen über einen längeren Zeitraum an, führt es zur Progression des Demineralisationsprozesses. Infolge eines Konzentrationsgradienten diffundieren die Säuren und Protonen entlang der interprismatischen Substanz in die tieferen Zahnschmelzbereiche und führen dort zur weiteren Demineralisation des Zahnschmelzes, was eine Auflösung der Schmelzstruktur (Bildung einer Läsion) nach sich zieht, die bis hin zur Dentinkaries und einer bakteriellen Entzündung der Pulpa reichen kann. Ständig ablaufende Prozesse der Remineralisation durch die im Speichel vorhandenen Ca^{2+} - und PO_4^{3-} -Ionen bilden einen körpereigenen Reparaturmechanismus und stehen bei gesunden Menschen im dynamischen Gleichgewicht mit den Demineralisationsvorgängen. [12] Diese Vorgänge wurden von STEPHAN und MILLER 1943 in der so genannten Stephan-Kurve veranschaulicht (Abb. 3). [18],[19]

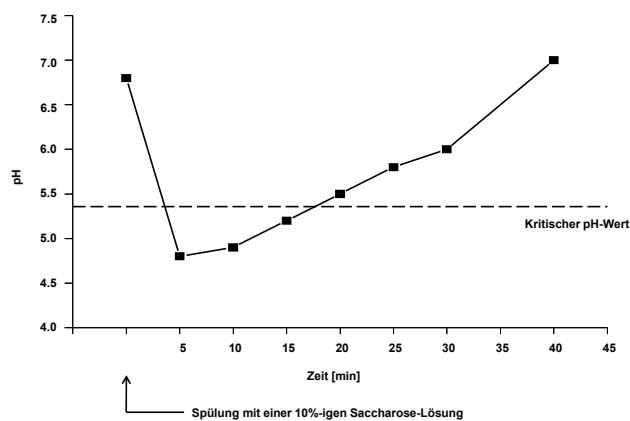


Abbildung 3.: Stephan-Kurve. Darstellung des zeitlichen Verlaufes des pH-Wertes in der Plaque nach Spülung mit einer 10%-igen Saccharose-Lösung. Nach dem Abfall des pH-Wertes auf einen für den Zahnschmelz kritischen Wert von $\text{pH} = 5.4$ setzt der Remineralisationsprozess einige Minuten später ein. Die De- und Remineralisationsprozesse erfolgen mehrmals am Tag.

Wie bereits erwähnt, stellt Zahnkaries eine multifaktorielle Erkrankung dar, weswegen eine Reihe von Theorien zur Ätiologie der Kariesentstehung existiert. Eine der ersten fundamentalen, theoretisch und

praktisch durchgeführten Arbeiten stellt die „chemoparasitäre Theorie der Karies“ von W. D. Miller (1898) dar. Noch heute basieren viele präventive und therapeutische Maßnahmen gegen Zahnkaries auf den Grundlagen dieser Theorie. Laut Miller hängt das Auftreten einer kariösen Läsion mit der lokalen Änderung des pH-Wertes auf der Zahnschmelzoberfläche zusammen. Er erkannte und beschrieb den Zusammenhang zwischen kariogenem Substrat, pathogenen Mikroorganismen und der Demineralisation des Zahnschmelzes als Folge des Metabolismus niedermolekularer Kohlenhydrate durch kariogene Mikroorganismen. Nach Aufstellung dieser Theorie konzentrierte sich die Forschung in den nachfolgenden Jahren auf die Suche nach überzeugenden Beweisen für die Zerstörung des Zahnschmelzes unter sauren Bedingungen. Als inzwischen bewiesen gelten folgende Erkenntnisse: (1) der pH-Wert der Plaque kann ein kritisches Niveau erreichen, (2) in kariesbefallenen Bereichen (Kavitäten) ist der pH deutlich niedriger als im Speichel, (3) die Kariesintensität nimmt mit Zunahme der acidogenen Bakterien im Speichel zu, (4) bei anfänglicher Karies sind keine Änderungen der organischen Matrix im Zahnschmelz zu beobachten und (5) die Demineralisation des Zahnschmelzes ist histologisch bestätigt. Mit der Entwicklung von Antibiotika kam die Erkenntnis, dass nur bestimmte Bakterien eine Rolle bei der Kariesentstehung spielen, nämlich die Streptokokken. Zudem zeigte sich, dass fermentierbare Kohlenhydrate als Teil der Ernährung zur Kariesentstehung beitragen. Heute versteht man, dass Karies eine multifaktorielle Erkrankung ist und nicht unmittelbar von der Präsenz kariogener Bakterien (*S. mutans*) abhängt. Die Existenz von *S. mutans* ist vielmehr auf eine Störung der Homöostase der oralen Mundflora zurückzuführen, ohne eine notwendige Bedingung dafür zu sein.[20] Dies führte zur Entwicklung der ökologischen Plaquehypothese, welche postuliert, dass Organismen, die für die Entwicklung der Krankheit relevant sein können, auch auf gesunden Zahnschmelzbereichen gefunden werden, aber in zu geringen Mengen um klinisch relevant zu sein. Der Krankheitszustand ist dementsprechend das Ergebnis einer Begünstigung potenziell pathogener Organismen aufgrund von Änderungen in den lokalen Umweltbedingungen.[21] In Bezug auf Karies entsteht eine kariogene Mikroflora als Ergebnis einer durch ökologische Faktoren verursachten Verschiebung des Gleichgewichtes der Plaquemikroflora. Ein kontinuierlicher Konsum von Zucker und fermentierbaren Kohlenhydraten führt zum dauerhaften Absinken des pH-Wertes auf der Zahnschmelzoberfläche und fördert somit das Wachstum acidogener und acidurer Bakterien. Es kommt zur Bildung von für Karies anfälligen Bereichen.

Bei der Betrachtung der Mechanismen der Kariesentstehung und Kariesprogression ist, neben den acidogenen und aciduren Bakterien, eine Vielzahl von Faktoren zu nennen, deren Zusammenspiel für den Mineralverlust der Zahnhartsubstanz verantwortlich ist. KEYES [22],[23] postulierte, wie in Abbildung 4 vereinfacht dargestellt, dass das Vorhandensein von kariogenen Mikroorganismen, kariogenem Substrat (z. B. Di- und Monosaccharide), das Vorhandensein des Wirts (Zahn) und genügend Einwirkzeit zu Karies führen. Sekundäre Faktoren der Kariesentstehung sind neben der

Ernährung u. a. die Mundhygiene, die Pufferkapazität und Zusammensetzung des Speichels, allgemeine Immunität und Zahnfehlbildungen.

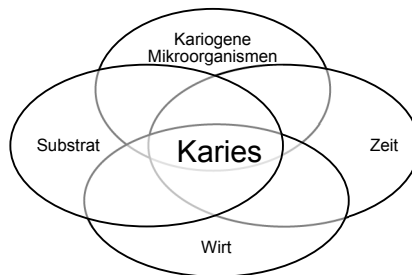


Abbildung 4.: Vereinfachtes Diagramm der Kariesentstehung nach Keyes und König. [23],[24]

Keine der oben genannten Theorien und Hypothesen, und auch keine der hier nicht näher beschriebenen Hypothesen, geben eine vollständige Antwort auf Fragen bezüglich der Ätiologie und Pathogenese von Zahnkaries. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind aber folgende Faktoren bedeutsam: Zahnschmelzstruktur, bakterielle Plaque, Eigenschaften des Speichels und fermentierbare Kohlenhydrate. Basierend auf der Bewertung all dieser Parameter kann jede Person in eine Gruppe von niedrigem, mittlerem und hohem Risiko für Karies eingeordnet werden. Auf dieser Grundlage ist es notwendig, präventive und invasive (restaurative) Maßnahmen im Rahmen einer modernen Therapie der Zahnerhaltung anzuwenden.

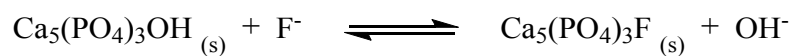
2.2 Therapie der Zahnkaries

Prinzipiell bieten die im vorigen Abschnitt genannten ätiologischen Einflussfaktoren Ansatzpunkte für die präventive Therapie der Zahnkaries. Basierend darauf verfolgt die präventive Therapie zwei Ansätze: i) Entfernung von kariogenen Mikroorganismen im Zahnschmelzbereich und ii) Erhöhung kariesresistenter Eigenschaften des Zahnhartgewebes. Direkte Faktoren wie ausreichende und regelmäßige Mundhygiene, dazu gehört auch die zahnärztliche Prophylaxe, sowie die Modifikation der Ernährung im Sinne einer Reduzierung des Zuckerkonsums spielen eine wichtige Rolle bei der Vorbeugung von Zahnkaries und bakteriell verursachten Zahnfleischerkrankungen (z.B. Gingivitis, Parodontitis).

2.2.1 Wirkungsmechanismus der Fluoride

Aufgrund des antikariogenen Effektes von Fluoriden bilden Fluoridierungsmaßnahmen heutzutage die Grundlage jeder non-invasiven zahnmedizinischen Prophylaxemethode. Der kariesprotektive Effekt

von Fluoriden ist bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt und wird sowohl in den präventiven als auch invasiven Therapiemaßnahmen genutzt. Der Wirkungsmechanismus des Fluorids in der Kariesprävention beruht dabei auf folgenden Effekten: (1) Hemmung der Demineralisation, (2) Förderung der Remineralisation und (3) antibakterielle Wirkung durch Hemmung des Metabolismus kariogener Bakterien.[25],[26] Eine Hemmung der Demineralisation bzw. eine Remineralisation des Läsionskörpers kann erfolgen, wenn der pH-Wert an der entsprechenden kariösen Stelle wieder in den neutralen Bereich steigt, z.B. nach Plaque-Entfernung. Werden zudem lokal applizierte Fluoride angeboten, werden diese in die Zahnschmelzstruktur eingebaut und erhöhen somit die Resistenz gegenüber Säureangriffen. Es kommt zur Bildung von fluoridiertem Hydroxylapatit bzw. Fluorapatit.



Der Einbau von Fluorid in die Kristallstruktur des Hydroxylapatits erfolgt durch den Einbau von Fluoridionen auf vakante Hydroxidionen-Stellen entlang der *c*-Achse oder durch eine Substitution der Hydroxidionen gegen Fluoridionen.[27],[10] Die schematische Darstellung der Kristallstruktur des Hydroxylapatits ist in Abbildung 5 und die des Fluorapatits in Abbildung 6 gezeigt. Aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte und Symmetrie kommt es zu einer kompakteren und regelmäßigeren Anordnung der Fluoridionen in der Kristallstruktur, was wiederum zu einer Verringerung der Gitterenergie und einer effektiven Stabilisierung der Kristallstruktur führt.[10] Das daraus resultierende geringere Löslichkeitsprodukt fluoridierter Apatite erschwert das Herauslösen von Ionen aus dieser Struktur im Vergleich zum wesentlich besser löslichen Hydroxylapatit bei gleichem pH-Wert.[28] Die Umwandlung von Hydroxylapatit in Fluorapatit erfordert nur geringe Konzentrationen von Fluorid. Die Reaktion wird unter sauren Bedingungen begünstigt, was gleichzeitig der Grund dafür ist, dass die Fluoridaufnahme in den Zahnschmelz im sauren Milieu besser erfolgt als im neutralen oder basischen.[28] Die Aufnahme von Fluorid in die fast unlösliche Kristallstruktur des Zahnes ist zwar ein sehr langsamer Prozess, dafür werden die Ionen aber sehr fest gebunden. Der Schmelz wird deshalb auch als stabiles Fluoridreservoir bezeichnet. Diese Eigenschaften sind von wesentlicher Bedeutung in der kariesprotektiven Wirkung von Fluoriden. Es wird sogar angenommen, dass bereits eine Substitution von 10 % der Hydroxidionen den Zahnschmelz gegenüber dem Säureangriff maximal beständig macht.

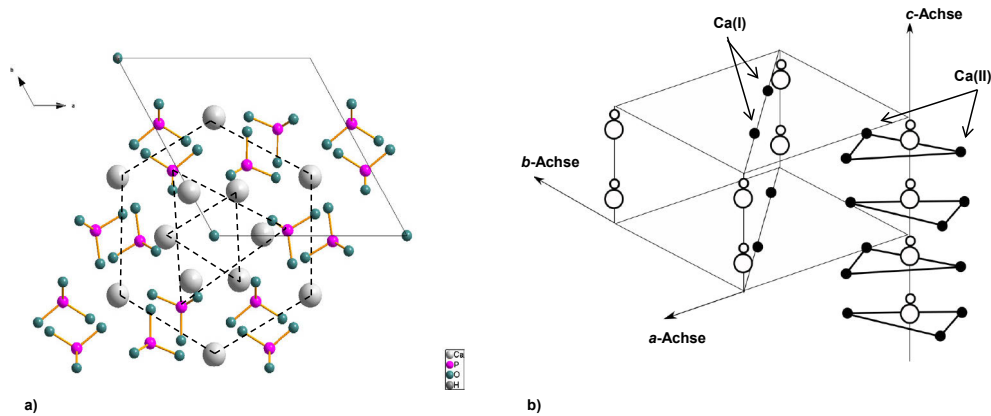


Abbildung 5.: a) Kristallstruktur des Hydroxylapatits, Blick auf die hexagonale Anordnung der Ca(I) -Ionen und PO_4^{3-} -Ionen entlang der (001) -Richtung (c -Achse). b) das Hydroxidion befindet sich etwas oberhalb der Ebene der entlang der c -Achse kanalbildenden Ca(II) -Ionen.[29]

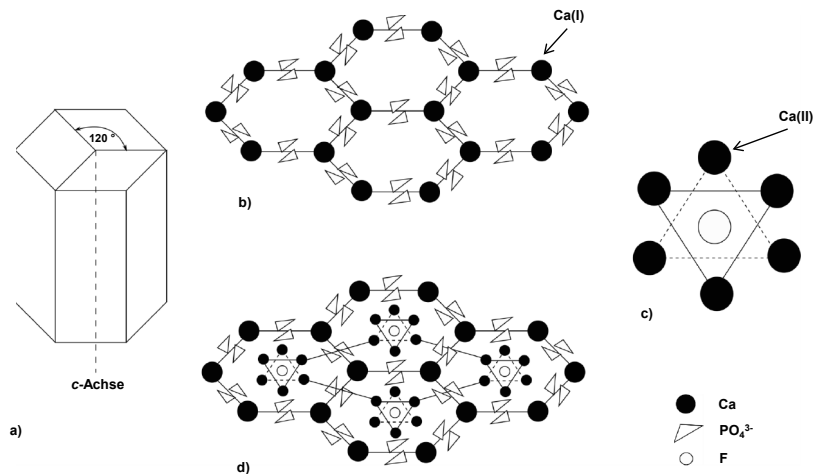


Abbildung 6.: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des Fluorapatits: a) Schematische Abbildung eines Apatitkristalls mit der Einzeichnung der c -Achse; b) Struktur der hexagonalen Anordnung der Fluorapatitkristalle. Die Hexagone sind miteinander über Ca(I) eckenverknüpft und über PO_4^{3-} -Tetraeder kantenverknüpft (in der Darstellung entlang der c -Achse als Dreiecke abgebildet); c) Darstellung der entlang der c -Achse kanalbildenden Ca(II) -Dreiecke, die in einem Winkel von 60° gegeneinander verdreht sind und in deren Mitte das Fluoridion sich genau in der Ebene befindet, im Gegensatz zu OH^- -Ionen im Hydroxylapatit (s.h. Abb. 5.b) d) komplexe Kristallstruktur des Fluorapatits mit Blick entlang der c -Achse.[29]

Je nach Fortschreiten der kariösen Läsion unterscheidet sich der Wirkungsmechanismus des Fluorids. Bei einer Initialkaries liegt ein Läsionskörper mit einer pseudointakten Oberflächenschicht vor, welcher einen Mineralverlust von ca. 5 % und ein Porenvolumen von 1-5 % aufweist. Die Zahnschmelzoberfläche ist zwar geringfügig demineralisiert und minimal porös, insgesamt aber

immer noch intakt. Durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. gesteigerte Mundhygiene und Fluoridierung, kann eine Remineralisation der Läsion erfolgen. Die lokal applizierten Fluoridionen präzipitieren mit den im Speichel vorhandenen oder mit bereits aus der Oberflächenschicht gelösten Ca^{2+} - und PO_4^{3-} -Ionen zu fluoridiertem Apatit bzw. Fluorapatit.[20],[9]

Wird die Läsion im Anfangsstadium nicht remineralisiert, kommt es zu Strukturdefekten im Zahnschmelz. Diese Defekte sind durch eine erweichte und poröse Zahnschmelzoberfläche gekennzeichnet und stellen den Bereich mit dem größten Mineralverlust von ca. 25 % und einem Porenvolumen von 5-25 % dar. Nach lokaler Fluoridapplikation präzipitieren die freigewordenen Ca^{2+} -Ionen mit den Fluoridionen zu Calciumdifluorid. Diese CaF_2 -Deckschicht wirkt als labiles Fluoridreservoir und setzt das Fluorid in therapeutisch wirksamen Mengen über einen längeren Zeitraum frei. Der pH-Wert der Umgebung beeinflusst dabei die Freisetzungskinetik der Fluoridionen entscheidend. Die entstandene CaF_2 -Schicht liegt bei neutralem pH-Wert stabil vor und dient als pH-abhängiges Fluorid-Depot, welches bei niedrigem pH-Wert aufgelöst wird und somit Fluoridionen zur weiteren Remineralisation freisetzt. Durch Bildung einer Diffusionsbarriere für Säuren und Protonen und mittels der Reduzierung der Schmelzlöslichkeit verhindert diese CaF_2 -Schicht die Kariesprogression, denn ein bereits remineralisierter Zahnschmelz widersteht einem Säureangriff wesentlich länger als gesunder Zahnschmelz. Als entscheidende kariesprotektive Wirkung des Fluorids wird heutzutage nicht mehr direkt der Fakt der Bildung des säureresistenteren Fluorapatits angesehen, sondern vielmehr die Fähigkeit der Fluoride das Gleichgewicht zwischen Demineralisation und Remineralisation in Richtung der Remineralisation zu verschieben. Unter physiologischen Bedingungen ist die Bildung des Fluorapatits zu Lasten des Hydroxylapatits thermodynamisch begünstigt, bei niedrigem pH-Wert findet die Substitution sogar bevorzugt statt.[28] Das labile Fluoridreservoir aus einer CaF_2 -Schicht auf der Zahnoberfläche reagiert besonders schnell und flexibel auf Veränderungen der Zahnumgebung, weshalb ihm nach heutigem Kenntnisstand eine besondere kariesprotektive Bedeutung zukommt, vor allem da für diese CaF_2 -Schicht bei Anwesenheit von Phosphationen und Proteinen eine geringere Auflösungsgeschwindigkeit resultiert als in reinem Wasser.[30] Es kann also festgehalten werden, dass sowohl die weniger frequente Applikation von hohen Fluoridkonzentrationen als auch die lokale Applikation niedriger Fluoridkonzentrationen mit hoher Anwendungsfrequenz zu einer Hemmung der Demineralisation bis hin zur Förderung der Remineralisation führen können.

Daneben besitzen Fluoride eine antibakterielle Wirkung, indem sie den Kohlenhydratstoffwechsel von acidogenen oralen Bakterien hemmen.[31] Es gilt als erwiesen, dass Fluoridionen die für den Stoffwechsel der Plaquebakterien wichtigen Enzyme inhibieren und folglich den Abbau der Monosaccharide hemmen. Allerdings wird diesem antibakteriellen Effekt des Fluorids gegenwärtig

eine untergeordnete Bedeutung in der Kariesprävention zugeschrieben.[25] Es konnte für *S. mutans* nachgewiesen werden, dass es Fluorid über einen Diffusionsmechanismus in Form von $\text{HF}_{(\text{aq})}$, einer schwachen Säure mit einem $\text{pK}_s = 3.15$, aufnimmt. In der Bakterienzelle dissoziiert diese zunächst aufgrund des neutralen Zellmilieus in H_3O^+ und F^- . Dies führt zur Akkumulation des Fluorids und Azidifikation des Cytoplasmas (intrazelluläre pH-Absenkung). Dadurch kommt es zu mehreren Effekten, die den Energiestoffwechsel (Glykolyse) der Bakterienzelle beeinträchtigen.[25] Die Verringerung sowohl des Protonengradienten als auch der Enzymaktivität ist die Folge. Die Übersäuerung des Inneren der Bakterienzelle führt zu einer unspezifischen Hemmung der Glykolyse, da verschiedene Enzyme ihr pH-Optimum im neutralen und basischen Bereich haben. Weiterhin hemmt Fluorid spezifisch die Aktivität glykolytischer Enzyme, wie der Enolase, deren Cofaktor Magnesium ist, und der ATPase (Adenosintriphosphatase), die für den Protonentransport eine wichtige Rolle spielt.[31] Beide Effekte reduzieren sowohl die Energiegewinnung der Bakterienzelle als auch die Produktion von organischen Säuren.[25] Trotz dieser bekannten Effekte gibt es bis heute keine Übereinstimmungen über eine signifikante karieshemmende antibakterielle Wirkung des Fluorids. Die für die antibakterielle Wirkung benötigte Konzentration wird als wesentlich höher geschätzt als die Konzentration, die für die Remineralisation notwendig ist. Da bereits weniger als 1 ppm Fluorid die schnelle Präzipitation des Fluorapatits bewirkt, ist es unwahrscheinlich, dass die Hemmung der kariogenen Bakterien eine signifikante Rolle spielt. Die Erkenntnis, dass Streptokokken sogar eine Resistenz gegen Fluorid erwerben können, schränkt die Argumentation in der Diskussion über den Beitrag antibakterieller Effekte der Fluoride in der Kariesprävention ein.

2.2.2 Non-invasive Therapie

Basierend auf dem antikariogenen Effekt des Fluorids bilden Fluoridierungsmaßnahmen heute die Grundlage jeder non-invasiven Kariestherapie bzw. Prophylaxe. Durch non-operative Methoden wie ausreichende und regelmäßige Mundhygiene, bestimmte Ernährungsregeln und Fluoridierung konnten Entstehung und Progression von Zahnkaries weitestgehend eingeschränkt werden. Da die systemische Fluoridierung (Salzfluoridierung, Tablettenfluoridierung, Trinkwasserfluoridierung), bei der Fluorid in stark verdünnter Konzentration über den Verdauungstrakt ins Blut und über das Sekret der Speicheldrüsen an den Zahnschmelz gelangt, in unserer Gesellschaft eine eher untergeordnete Rolle spielt, basieren moderne Konzepte zur Kariesprävention und Kariesprophylaxe auf der Anwendung von lokal appliziertem Fluorid. Die lokale Applikation erfolgt durch fluoridhaltige Zahncremes und Mundspülungen und durch von Zahnärzten aufgetragene hochkonzentrierte Fluoridlacke und -gele (12500 ppm F^-), die in direkten Kontakt mit dem Zahnschmelz gebracht werden. Als Fluoridquelle dienen dabei lösliche anorganische Fluoride wie Natriumfluorid (NaF), Natriummonofluorophosphat (NaMFP), Zinn difluorid (SnF_2) und organische Aminfluoride (Olaflur, Dectaflur). Eine hohe

Anwendungsfrequenz und die richtige Formulierung des Präparats sind ausschlaggebend für den Erfolg der Anwendung. Fluoridhaltige Präparate unterscheiden sich voneinander u.a. in der Art der enthaltenen Fluoridverbindung, ihrer Fluoridkonzentration und des pH-Werts ihrer Zusammensetzung. Das wohl am häufigsten zur topischen und systemischen Fluoridierung eingesetzte Fluorid ist das wasserlösliche NaF (Löslichkeit 42.2 g L^{-1}), welches sowohl in fluoridiertem Speisesalz als auch in zahlreichen Zahncremes zu finden ist. Entsprechend seiner guten Löslichkeit setzt es sehr schnell hohe Fluoridkonzentrationen frei und verbleibt nur für kurze Zeit im Mund. Der kariesprotektive Effekt des NaF beruht auf der schnellen Fluoridabgabe. Das Kation selbst besitzt keine eigenständige karieshemmende Eigenschaft.

In jüngster Zeit spielen SnF_2 -haltige Mundhygieneprodukte vermehrt eine Rolle in der präventiven Therapie, wobei das Interesse weniger dem Fluoridionen, sondern vielmehr dem Zinnkation gilt. Im Gegensatz zu z. B. NaF wird die antibakterielle Wirkung des SnF_2 weniger dem Fluorid, sondern im Wesentlichen dem Kation zugeschrieben. Die antibakterielle Eigenschaft des Fluorids basiert auf seinen antiglykolytischen Effekt. Es sind aber kaum Fluoridverbindungen bekannt, die zudem einen Einfluss auf die Plaquemenge und das Plaquewachstum haben. Die erfolgreiche Hemmung der kariogenen Plaque stellt eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Kariesprävention dar. Es konnte gezeigt werden, dass Sn^{2+} -Ionen die Enzyme Aldolase und Glycerinaldehyd-3P-Dehydrogenase der Glykolyse des *S. mutans* hemmen. Die für den Abbau der Glucose verantwortlichen Enzyme werden somit nicht nur durch Fluoridionen, sondern auch von Sn^{2+} -Ionen inhibiert. Weiterhin zeigten *in-vitro*-Untersuchungen, dass die Reaktion von SnF_2 mit Dentinoberflächen zu einem Verschluss der Dentintubuli führt, was letztendlich in einer Reduktion der Zahnhalsüberempfindlichkeit resultiert. Nach Applikation mit NaF oder NaMFP-Präparaten konnte ein solcher desensibilisierender Effekt nicht beobachtet werden. Durch den Verschluss der freiliegenden Dentintubuli wirkt es einerseits mindernd auf die Schmerzempfindlichkeit der Zähne, andererseits wird durch die Abdeckung der Tubuli ein vorbeugender Effekt gegen Wurzelkaries geschaffen. Das zweiwertige Sn^{2+} -Ion ist allerdings sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich, was die Lagerung, Applikation und vor allem den Herstellungsprozess von SnF_2 -haltigen Präparaten erschwert. Das SnF_2 muss also in stabilisierter Form vorliegen, denn die Reaktionsprodukte Zinnoxid, Zinnhydroxid und das inaktive vierwertige Sn^{4+} wirken weder antibakteriell noch desensibilisierend. Diese starke Reaktivität im wässrigen Medium ist auch der Grund, warum SnF_2 für einige Jahre vom Markt verschwunden ist. Durch die Möglichkeit der Stabilisierung mit Hilfe von u.a. Chelatbildnern etablieren sich aber immer mehr SnF_2 -haltige Mundhygienepreparate (z.B. Meridol®, GABA GmbH), vor allem in Kombination mit Aminfluoriden, die eine zusätzlich Stabilisierung bringen und die antibakteriellen und desensibilisierenden Eigenschaften verstärken.[32]

Im NaMFP ist das Fluor kovalent gebunden, weshalb diese Verbindung stabiler ist als ionische Fluorverbindungen und die Reaktion mit der Zahnhartsubstanz anders verläuft. Es kann nicht durch

Dissoziation in Lösung gehen, sondern wird nach Diffusion und Einbau in den Zahnschmelz durch Plaque- und Speichelenzyme oder einen Säureangriff hydrolysiert und kann Fluorid freisetzen. Das NaMFP diffundiert im Vergleich zu ionischen Fluorverbindungen langsamer in die Zahnhartsubstanz und gibt nur langsam und vergleichsweise wenig Fluorid frei. In stark demineralisierten Bereichen spielt die Art der Fluoridverbindung allerdings keine entscheidende Rolle, da das kariesprotektive labile Fluoridreservoir in jedem Fall gebildet wird.

Bei den organischen Aminfluoriden handelt es sich um kationische Tenside, die über eine lange hydrophobe Alkylkette und eine polare hydrophile kationische Amingruppe mit einem Fluorid als Anion verfügen. Die Aminfluoride lagern sich sehr schnell an die meist negativ geladene Zahnschmelzoberfläche an, indem sie sich mit dem hydrophilen Teil zum Zahnschmelz ausrichten. Es kommt zu ionischen Wechselwirkungen zwischen dem hydrophilen Teil und der Zahnschmelzoberfläche. Die hydrophoben Alkylketten parallelisieren und stabilisieren sich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen. Als Ergebnis dieser selbstorganisierten Anordnung kommt es zur Ausbildung einer homogenen molekularen Schicht von Aminfluorid auf der Zahnschmelzoberfläche. Durch die hohe Anreicherung des Fluorids in unmittelbarer Nähe des Zahnschmelzes weisen Aminfluoride hohe Fluorideinbauraten auf. Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Aminfluoride führen zudem zu einer Stabilisierung des durch Fluoridabgabe gebildeten labilen Fluoridreservoirs (CaF_2), indem sie die Benetzung der Zahnschmelzoberfläche mit Speichel reduzieren und somit eine Auswaschung des CaF_2 verhindern. Durch die Anordnung der Alkylketten wird zudem die Anhaftung von Plaquebakterien auf die Zahnschmelzoberfläche minimiert, was in einem reduzierten Plaquewachstum resultiert. Zudem zeigen Aminfluoride eine bakterizide Wirkung, die auf die Aminkomponente zurückgeführt wird. Im Vergleich zu anorganischen Fluoriden durchdringen sie viel leichter die Zellmembran und führen mit dem Fluorid in einem synergetischen Effekt zu einer Störung des bakteriellen Kohlenhydratmetabolismus.

Wirksame Fluoridverbindungen sind in allen fluoridhaltigen Zahncremes enthalten, wobei Unterschiede zu verzeichnen sind. Die meisten Fluoridverbindungen sind ionischer Natur, lediglich NaMFP liegt als kovalente Verbindung vor. Unter Berücksichtigung solcher Faktoren wie Löslichkeit, antibakterielle Wirkung und Bildung des labilen Fluorid-Depots CaF_2 bieten die Aminfluoride die beste kariesprotektive Wirkung.[33] Durch das kovalent gebundene Fluorid ist die Wirkung des NaMFP am schwächsten zu beurteilen. Mittels einer Kombination von verschiedenartigen Fluoriden im gleichen Präparat versucht man den karieshemmenden Effekt zu steigern und durch den Gebrauch geeigneter Kationen synergistische Effekte zu erzielen. Insgesamt handelt es sich bei den eingesetzten Fluoridverbindungen um lösliche Fluoride, die eine sehr kurze Wirkungsdauer aufweisen und generell besser wirken, wenn das Präparat einen niedrigeren pH-Wert besitzt. Studien haben gezeigt, dass der kariesprotektive Effekt mit zunehmender Fluoridkonzentration in der Zahncreme (1000-1500 ppm F⁻), häufiger Anwendung und höherer Kariesaktivität steigt.[34],[35] Die Wirksamkeit von Zahncremes

mit niedriger Fluoridkonzentration (250-500 ppm F⁻) ist bisher klinisch nicht ausreichend gesichert. Grundsätzlich wird die kariespräventive Wirkung von lokal applizierten Fluoriden als unabhängig von der Applikationsform oder -methode angesehen, vielmehr hängt diese von der Compliance und der individuellen Präferenz des Patienten ab.

2.2.3 Mikro-invasive Therapie

Bevor Karies invasiv behandelt werden muss, stehen neben non-invasiven Präventionsstrategien mikro-invasive Interventionsmöglichkeiten zur Verfügung. In den letzten Jahrzehnten zeigte sich dabei eine rasante Entwicklung in der mikro-invasiven Behandlung von Karies. Dieses Konzept basiert auf drei Hauptmerkmalen: (1) Frühe Diagnose von kariösen Läsionen, (2) Remineralisation initialer kariöser Läsionen und Kontrolle der kariogenen Mikroflora (u.a. ausreichende Mundhygiene, die Verwendung von Fluoridpräparaten, etc.) und (3) minimal chirurgische Intervention bei der Behandlung von kariösen Läsionen und gleichzeitige maximale Erhaltung der gesunden Zahnhartsubstanz.[20] Dazu gehört vor allem die Fissurenversiegelung. Die Notwendigkeit dieser Methode hängt mit der anatomischen Struktur der Fissuren zusammen. Diese bilden ein schlecht zu reinigendes Retentionsgebiet für bakterielle Plaque und sind demnach einem erhöhten Kariesrisiko ausgesetzt.[36] Die präventive Versiegelung bietet durch eine komplett hermetische Abdichtung der Fissuren Schutz vor Karies, da dadurch die bakterielle Säureproduktion in den Fissuren reduziert wird. Die Vorgehensweise zur Fissurenversiegelung erfolgt, nach sorgfältiger Reinigung der Okklusalfäche, zuerst durch Konditionierung der Zahnschmelzoberfläche (Anätzen mit ca. 37 % Phosphorsäuregel).[37] Anschließend wird das Versiegelungsmaterial auf Basis lichterhärtender Dimethacrylate aufgetragen, es dringt in die Fissuren ein und verschließt diese hermetisch gegen die Plaquebakterien. Abschließend wird oft noch ein Fluoridpräparat als Vorbeugungsmaßnahme aufgetragen.[37] Mit der Verwendung von fluoridfreisetzenden Fissurenversiegeln soll eine potentielle Kariesprogression an den Fissurengrenzen verhindert werden. Untersuchungen an verschiedenen fluoridbasierten Materialien zeigten allerdings einen sehr kurzfristigen Effekt der Fluoridfreisetzung, da bereits nach 24 Stunden die Fluoridabgabe zum größten Teil abgeschlossen war.[38],[36],[39] Einen relativ neuen Ansatz zur mikro-invasiven Behandlung von Karies stellt die von H. Meyer-Lückel und S. Paris vorgestellte Methode der Kariesinfiltration dar.[40],[41] Die Methode basiert auf der Hemmung der Karies durch Verschließen der Läsionsporen des Zahnschmelzes, die als Diffusionswege für Säuren und Ausgänge für gelöste Mineralien dienen. Die am besten geeigneten Materialien zum Verschließen der Poren sind niedrig viskose Kunststoffe, die in die poröse Struktur der Läsionskörper eindringen, anschließend ausgehärtet werden und somit eine Diffusionsbarriere für Säuren darstellen. Da das Penetrieren des Infiltranten vor allem unter der Wirkung von Kapillarkräften auftritt, haben Porenvolumen und -durchmesser einen signifikanten

Einfluss auf die Penetrationsrate der Kunststoffe. Die Oberflächenschicht des Zahnschmelzes ist im Vergleich zu tieferen Zahnschmelzbereichen durch einen hohen Grad an Mineralisation und geringe Porenanzahl und geringes Porenvolumen gekennzeichnet. Angesichts dieser Eigenschaften wird diese Schicht in frühen Stadien der Zahnkaries oft als pseudointakte Oberflächenschicht bezeichnet. Durch Ätzung mit einem Säuregel wird die Porosität dieser stark mineralisierten Schicht erhöht, so dass die Penetration des Kunststoffes in den Zahnschmelz nicht mehr gehindert ist.[42] Die Hauptanforderung an den Infiltranten ist eine niedrige Viskosität und folglich eine hohe Penetrationsfähigkeit (Penetrationskoeffizient). Nach S. Paris sind Kunststoffe, vor allem auf Basis von Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA), mit einem hohem Penetrationskoeffizienten ($> 200 \text{ cm/s}$) in der Lage eine nahezu vollständige Hemmung der Kariesprogression in frühen Stadien zu gewährleisten.[43]

2.2.4 Minimal-invasive Therapie

Bei fortgeschrittener Karies ist es bereits zu kariösen Defekten in der Zahnschmelzstruktur und Kavitäten gekommen, so dass (minimal) invasive Maßnahmen zur restaurativen Therapie angewandt werden müssen. Da Zahnschmelz azellulär und avaskulär ist, kann er auf einen kariösen Angriff nicht defensiv reagieren. Er besitzt demnach kein regeneratives Potenzial und kann folglich demineralisationsbedingte Oberflächendefekte nicht selbst reparieren, d.h. einmal verloren gegangener Zahnschmelz kann nicht regeneriert werden.[44] Umso wichtiger sind restaurative Maßnahmen, die solche Defekte beheben können. Es sei erwähnt, dass es nach aktuellem Kenntnisstand bisher keine Möglichkeit gibt die biomimetische Zahnschmelzregeneration zu realisieren [44], weswegen die Füllungstechnologie von großer Bedeutung in der restaurativen Kariestherapie ist. Für die direkte Füllungstechnologie steht dabei eine Reihe an Materialien zur Verfügung, wobei die Verbesserung ihrer Eigenschaften Gegenstand aktueller Dentalforschung ist. Die grundsätzlichen Anforderungen an alle dentalen Füllungsmaterialien umfassen u.a. folgende Eigenschaften [45]: Gute physikalische Eigenschaften, die im Idealfall denen des natürlichen Zahnschmelzes entsprechen. Vor allem die ausreichende Stabilität gegenüber mechanischer Belastung und eine chemische Stabilität über einen möglichst langen Zeitraum soll garantiert werden. Das Material soll zudem gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen, form- und volumenbeständig sein, eine gute Adhäsion zu Kavitätenrändern aufweisen und möglichst biokompatibel sein. Weiterhin spielen auch gute optische und ästhetische Eigenschaften des Materials eine Rolle. Wichtig ist außerdem eine hohe Röntgenopazität des Füllungsmaterials, um eine sichere diagnostische Abgrenzung zwischen gesunder Zahnhartsubstanz, Füllungsmaterial und dem kariesbefallenen Bereich zu ermöglichen.[46] Ein kontinuierliches Problem in der restaurativen Zahnmedizin stellt Sekundärkaries dar, die oft am Füllungsrand auftritt und zu einem häufigen Ersatz von Zahnfüllungen führt.[47] Die meist

fluoridbasierte Fähigkeit des Füllungsmaterials der Sekundärkaries an den entsprechenden Randundichtigkeiten (Microleakage) entgegenzuwirken stellt eine Herausforderung in der Dentalforschung dar. Plastische Füllungsmaterialien, d.h. solche die direkt in der Kavität durch Polymerisation ausgehärtet werden, sind heute am weitesten verbreitet. Glasionomerzemente (GIZ) [48] werden bereits seit Jahrzehnten in der Zahnrestauration eingesetzt und bestehen heutzutage in der Regel aus Polycarbonsäuren, Calcium-Fluoroaluminiumsilikatglas und Wasser. Das Glas wird dabei in Form von Pulver mit Partikelgrößen von 0.2-50 µm eingebracht. Zusätze von Oxiden oder Fluoriden des Lanthan, Strontium oder Barium erhöhen die Röntgenopazität der Zemente.[26] Glasionomerzemente zeichnen sich durch ihre einfache Verarbeitung und gute chemische Adhäsion aus. Sie zeigen keine Polymerisationsschrumpfung und besitzen einen antikariogenen Effekt aufgrund der Fähigkeit, Fluoride nicht nur an die umliegende Zahnschmelzsubstanz abzugeben, sondern selbst Fluoridionen aufzunehmen, wenn sie einer entsprechenden Metallfluoridlösung ausgesetzt sind.[47],[49],[50] Zu ihren Nachteilen gehören u.a. ihre geringe Abrasionsstabilität und ihre geringe Bruchfestigkeit[50] und folglich die geringe Haltbarkeit, aufgrund derer ihr Einsatz auf Milchzähnen und als provisorisches Füllungsmaterial reduziert ist.

Eine sehr gute und beliebte Alternative zu Zementen stellen die Dentalkomposite dar, die sich aus einer organischen Matrix, bestehend aus Monomeren, Comonomeren und anderen Additiven, und aus einem anorganischen Füllkörper zusammensetzen. Die organische Kunststoffmatrix besteht im Wesentlichen aus Bis-GMA (Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat), Bis-EMA (Bisphenol-A-Ethoxydimethacrylat) oder UDMA (Urethandimethacrylat). Zur Herabsetzung der Viskosität, die zur besseren Verarbeitung notwendig ist, werden zu diesen hochviskosen Monomeren niedrig viskose Monomere, wie TEGDMA (Triethylenglykoldimethacrylat) zugesetzt.[51]

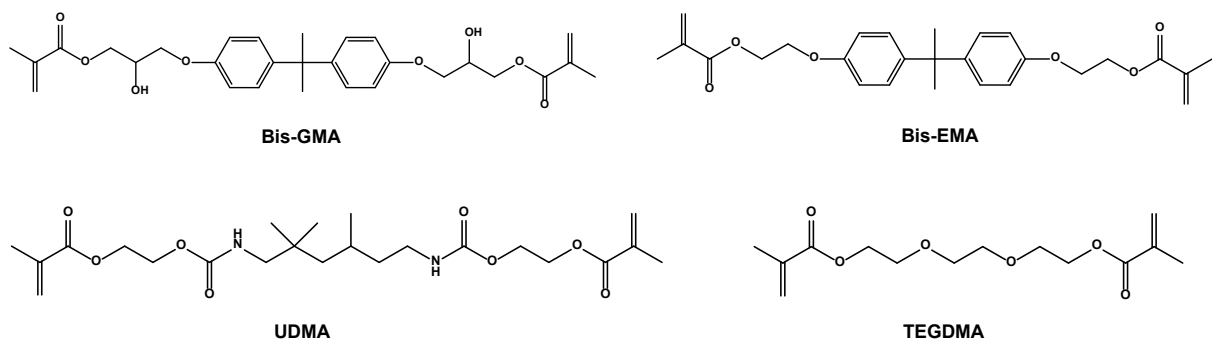


Abbildung 7.: Strukturen einiger in Dentalkompositen eingesetzten Dimethacrylate.

Zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften und Reduzierung der Polymerisationsschrumpfung werden zu der organischen Matrix anorganische Füllstoffe gegeben, dazu gehören u.a. pyrogenes und amorphes SiO₂, feingemahlenes Quarz, mikrofeine Strontium- und

Bariumsilikatgläser, ZrO_2 und Yttrium- und Ytterbiumfluorid. Die anorganischen Füllkörper werden zudem in der Regel mit Silanen silanisiert, um einen stabilen Verbund mit der organischen Matrix zu schaffen und somit die Materialeigenschaften zu beeinflussen. Moderne Dentalkomposite enthalten zwischen 30 - 86 Gew.-% an Füllkörper und ihre Eigenschaften werden im Wesentlichen von Art und Anteil dieser Füllkörper sowie von deren Form und Größe bestimmt.[52],[53] Je nach Größe ihrer Füllkörper erfolgt die Klassifikation der Komposite nach LUTZ und PHILLIPS (1983) [54] (Tabelle 1). Die konventionellen Komposite mit einem Feststoffgehalt von ca. 75 Gew.-% und Makrofüllern mit Durchmessern von bis zu 100 μm zeigen zwar eine große Härte, sie besitzen aber, bedingt durch den großen Härteunterschied zwischen organischer Matrix und anorganischem Füllkörper und die große Größe der Füller, eine sehr hohe Abrasionsrate und schlechte Politureigenschaften und konnten sich deswegen in der Restaurationstherapie nicht etablieren. Sie wurden abgelöst von Kompositen mit Mikrofüllern, die Durchmesser von unter 0.1 μm aufweisen. Die Mikrofüller sind durch eine große Oberfläche gekennzeichnet und erhöhen die Viskosität der organischen Monomere, weswegen ihr Feststoffgehalt im Komposit ca. 50 Gew.-% beträgt. Die Mikrofüllerkomposite besitzen aufgrund ihrer geringen Korngröße eine gute Polierbarkeit, zeigen aber schlechte mechanische Eigenschaften, wie z. B. Abrasion und geringe Härte. Angesichts des hohen Monomeranteils ist die Polymerisationsschrumpfung der Mikrofüllerkomposite relativ hoch. Um diese zu verbessern, werden zu der organischen Matrix sowohl Makrofüller als auch Mikrofüller zugegeben. Die so genannten Hybridkomposite setzen sich in der Regel aus 85-90 Gew.-% Makrofüllern und 10-15 Gew.-% Mikrofüllern zusammen.[52] Durch diese Kombination erhöht sich der Feststoffanteil und die Packungsdichte im Monomer, was zur Verbesserung der Abrasionseigenschaften und zu geringerer Polymerisationsschrumpfung führt. Mit der rasanten Entwicklung der Nanotechnologie sind zunehmend Nanopartikel in den Fokus der Dentalforschung gerückt. Durch die Verwendung von nanoskaligen Füllkörpern im Bereich 20-100 nm, wobei Durchmesser < 20 nm erstrebenswert sind,[52] kann der Festkörperanteil im Komposit erhöht werden, ohne dass eine Zunahme der Viskosität zu beobachten ist. Somit erhofft man sich von nanoskaligen Füllern eine Verbesserung der Polierbarkeit der Nanokomposite im Vergleich zu Hybridkompositen bei vergleichbar guter mechanischer Stabilität und Polymerisationsschrumpfung.

Tabelle 1: Einteilung der Komposite nach Art ihrer Füllertypen (nach Lutz und Philips, 1983).

	Konventionelle Komposite	Hybridkomposite	Homogenes Mikrofüllerkomposit	Inhomogenes Mikrofüllerkomposit
Füllertyp	Makrofüller	Makrofüller und Mikrofüller	Mikrofüller	Mikrofüller und Mikrofüllerkomplexe
Füllergroße	5-100 µm	0.05-50 µm	0.01-0.1 µm	< 0.1 µm
Füllergehalt	75 Gew.-%	60-80 Gew.-%	50 Gew.-%	bis zu 80 Gew.-%
Eigenschaften	- gute mech. und physikalische Eigenschaften -schlechte Polierbarkeit	-gut polierbar -gute Ästhetik -Polymerisations-schrumpfung	Keine klinische Relevanz	-sehr gut polierbar -schlechtere mech. Eigenschaften

Ein relativ neues Füllungsmaterial stellen die Kompomere dar. Sie vereinigen die Eigenschaften der oben beschriebenen Werkstoffklasse und können als ein Füllungsmaterial, bestehend aus Kompositen und Glasionomerzementen, aufgefasst werden. Entsprechend ihrer Zusammensetzung sollen die Kompomere die positiven Materialeigenschaften der Komposite und Glasionomerzemente, wie z.B. gute Verarbeitung, ausreichende mechanische und chemische Stabilität, guter Röntgenkontrast, gute Polierbarkeit und gute Ästhetik, vereinigen. Die Materialeigenschaften der Kompomere sind denen der Glasionomerzemente überlegen, erreichen aber nicht die Materialeigenschaften der Kompositmaterialien. Ähnlich wie die GIZ, sind Kompomere aufgrund ihrer geringen Abrasionsstabilität eher für Milchzahnrestaurationen geeignet.

2.3 Moderne Entwicklung

Die moderne Dentalforschung baut vorwiegend auf die Entwicklung von Dentalmaterialien, die eine möglichst hohe Haltbarkeit des Füllungsmaterials garantieren. Dazu gehört nicht nur die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Reduzierung der Sekundärkaries, die als Hauptgrund für die Erneuerung von Dentalfüllungen, unabhängig vom Restaurationsmaterial, gilt.[55] Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass fluoridhaltige Füllungsmaterialien ein geringeres Aufkommen von Sekundärkaries aufweisen als Materialien ohne Fluoridzusatz.[56],[57],[58] In den letzten 30 Jahren sind viele Möglichkeiten der Einbringung von fluoridbasierten karieshemmenden Effekten in Dentalmaterialien untersucht worden.[26] Wie bereits oben beschrieben, zeigen Glasionomerzemente aufgrund der fluorhaltigen Zemente (z. B. Calcium/Barium-Aluminium-Fluorosilikat) eine relativ hohe und im Vergleich zu anderen Materialien eine langandauernde Fluoridabgabe, spielen aber aufgrund schlechter Materialeigenschaften heutzutage eine untergeordnete Rolle in der invasiven Kariestherapie.[26],[55],[59] Neben GIZ weisen auch Kompomere und fluoridhaltige Komposite

einen fluoridfreisetzenden Effekt auf, wobei dieser von GIZ über Kompomere zu Kompositen hin sinkt.[26],[60],[45] Dieser Trend lässt sich zum Einen mit dem fluoridhaltigen Feststoffanteil erklären, der bei GIZ und Kompomeren wesentlich höher ist als bei Kompositen (vgl. Tabelle 1). Zum anderen hat die Hydrophilie der Matrix einen positiven Einfluss auf das Fluoridfreisetzungspotential des Füllungsmaterials. Die Zusammensetzung der konventionellen GIZ umfasst Wasser als Bestandteil dieser, bei kunststoffmodifizierten GIZ (*engl.: resin modified glass ionomer, RMGI*) wird Wasser durch hydrophile Kunststoffe, wie z. B. Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) ersetzt. Die hydrophile Matrix erlaubt Ionenaustauschprozesse. Als deren Folge können Fluoridionen aus dem Glas freigesetzt werden. Zudem besitzen GIZ die Fähigkeit topisch aufgetragene Fluoride aus z. B. fluoridhaltiger Zahncreme u.ä. aufzunehmen.[61] Kompomere besitzen ebenfalls fluoridhaltige Zemente als anorganische Füllstoffe, haben jedoch im Vergleich zu RMGI eine etwas weniger hydrophile Polymermatrix. Sie können aber durch eine langsame Wasseraufnahme eine Art hydrogelartige Struktur ausbilden, die für eine langfristige Fluoridfreisetzung von Bedeutung ist.[62] Die Kompomere geben in der Anfangsphase im Vergleich zu GIZ wesentlich weniger Fluorid frei, nach einiger Zeit erreicht ihre Fluoridfreisetzungsrate aber die der GIZ.[60] Bei den Kompositen besteht die organische Matrix aus hydrophoben Monomeren, in der Regel aus Dimethacrylaten, weswegen sie eine signifikant schlechtere Fluoridfreisetzung aufweisen als die GIZ und Kompomere.[60]

Da die Fluoridabgabe aus Kompomeren im Vergleich zu den konventionellen GIZ geringer ist, wird versucht, durch Zusatz von Fluoriden und durch Erhöhung des Anteils fluoridhaltiger Füllkörper die Fluoridabgabe zu erhöhen. Im Falle von Dyract® AP (*Dentsply/DeTrey*), einem Nachfolgeprodukt des ersten 1993 auf den Markt eingeführten Kompomer, welches 72 Gew.-% Strontium-Aluminiumfluorosilikatglas mit einer mittleren Partikelgröße von 0.8 µm enthält, wurde um die gewünschte Fluoridfreisetzung zu erreichen noch zusätzlich Strontiumfluorid zugegeben. Häufig wird Yttrium- oder Ytterbiumfluorid beigelegt, wie im Fall des Kompomers Compoglass® F (*Ivoclar Vivadent GmbH*), welches 63 Gew.-% Barium-Aluminiumfluorosilikatglas mit einer mittleren Partikelgröße von 0.2 µm und 11.5 Gew.-% Ytterbiumfluorid enthält.[59],[63] Durch Zusätze von u.a. SrF₂ und YbF₃ wird nicht nur die Fluoridfreisetzung gesteigert, sondern die klinische Anforderung der Röntgenopazität ebenfalls gewährleistet.

Insgesamt gibt es bislang aber wenige Möglichkeiten, karieshemmende fluoridbasierte Eigenschaften in Füllungsmaterialien zu integrieren. Besonders für Kompositmaterialien stellt dies ein wesentliches Problem dar, da Sekundärkaries oft als Folge der Polymerisationsschrumpfung am Füllungsrand auftritt. Durch spezifische Modifikationen versucht man, die antibakteriellen und kariesinhibierenden Eigenschaften des Füllungsmaterials zu verbessern. Es ist längst bekannt, dass die Fluoridfreisetzung von Dentalmaterialien in engem Zusammenhang mit dem Vorhandensein fluoridbasierter Füllkörper in

der organischen Matrix steht. Der anfängliche Einbau von löslichen Fluoriden, wie NaF und KF in die organische Matrix bewirkte eine sehr kurzzeitige Fluoridabgabe und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Komposite.[45] Es wurden zudem der Zusatz von fluoridfreisetzenden Glasfüllern mit mittleren Partikelgrößen zwischen 0.6-20 μm [64],[59] sowie organische Fluoridsalze untersucht.[65] Weiterhin beschreibt PEUTZFELD (1997) die Methode Fluorverbindungen als Copolymere kovalent in für Dentalkomposite verwendete Monomersysteme einzubauen.[51] Nach der Wasseraufnahme kommt es zur Fluoridfreisetzung im Zahnschmelz, jedoch ohne dass die Materialeigenschaften des Komposites beeinträchtigt werden. Zudem kann eine bessere Fluoridfreisetzung aus Kompositmaterialien durch die Erhöhung der Hydrophilie und Acidität der organischen Matrix gewährleistet werden.[60] TEGDMA ($\log P=2.42$) ist im Vergleich zu Bis-GMA ($\log P=5.09$) ein hydrophileres Dimethacrylat.[66] Generell gilt: je negativer der Verteilungskoeffizient (*engl.: partition coefficient, $\log P$; deutsch: $\log K_{\text{OW}}$ Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient*), desto hydrophiler ist die Substanz. TEGDMA ist zudem ein niedrig viskoses Monomer und durch die erhöhte Hydrophilie kann es besser Wasser aufnehmen, was ein großer Nachteil für mechanische Eigenschaften ist. Eine Alternative bilden daher das Ethoxylierte Bisphenol-A-dimethacrylat (EBPADMA) ($\log P=5.54$) und Hexandioldimethacrylat (HDDMA) ($\log P=3.13$), die weniger hydrophil, aber auch weniger viskos sind als Bis-GMA und TEGDMA.[66] Eine effiziente Methode zur Verbesserung der antikariogenen und mechanischen Eigenschaften von Dentalkompositen ist es, ihren u.a. fluoridhaltigen Füllstoffanteil zu erhöhen. Jedoch wird der maximale Füllstoffanteil durch die Viskosität des Monomers beschränkt. Die meisten modernen Dentalkomposite verwenden daher das hochviskose Bis-GMA als Hauptmonomer. Ferner wird ein Verdünnungsmonomer wie TEGDMA erforderlich, um die Viskosität zu verringern. Im Allgemeinen werden durch die Erhöhung der Füllkörpergröße eines Komposites die Festigkeit und die Zähigkeit zwar erhöht, die Polierbarkeit und Ästhetik nehmen dafür ab. Aus diesem Grund ist die Herstellung eines „Universalkomposits“ bisher noch nicht gelungen.[67]

2.3.1 Nanopartikel in der Dentalmedizin

Daher baut die moderne Forschung auf den Einsatz von nanoskaligen Füllkörpern, welche, aufgrund ihrer geringen Größe, neue und bessere Eigenschaften der Komposite ermöglichen. Vor allem das zunehmende Interesse an ästhetischen Kompositrestaurationen, insbesondere im Frontzahnbereich, führte zu der Entwicklung von nanoskaligen Füllstoffpartikeln, die entweder direkt oder als Nanocluster in die Kunststoffmatrix eingebaut werden. In Makro- und Mikrofüllerkompositen wird die Größe der Füllstoffpartikel durch mechanische Zerkleinerung (Mahlung, Schleifung) minimiert, jedoch können diese Verfahren die Größe des Füllkörpers nicht auf unter 100 nm verringern.[68] Hybridkomposite, die heutzutage mit dem Sol-Gel-Prozess[69],[70],[71] hergestellt werden, haben

sich in der Praxis besonders bewährt, da sie gute mechanische Eigenschaften mit hoher Abrasionsfestigkeit aufweisen und gleichzeitig gut polierbar sind. Die Nanotechnologie ermöglicht die Herstellung von Nanopartikeln im unteren Nanometerbereich (<100 nm), die eine gute Kompatibilität zu den dentalen Kompositen aufweisen, was den Einbau eines höheren Anteils an Füllkörpern ermöglicht. Dies erlaubt die Herstellung von Nanokompositen, die die ästhetischen Eigenschaften der Mikrokomposite mit den guten mechanischen Eigenschaften der Hybridkomposite verbinden. Zahlreiche *in-vitro* Studien zeigen gute physikalische, mechanische und ästhetische Eigenschaften der Nanokomposite, wie z. B. eine Erhöhung der Festigkeit, Verringerung der Polymerisationsschrumpfung, Porosität, antikariogene Wirkung, Erhöhung der Stabilität und Ausnutzung der Röntgenopazität. Ferner können nanoskalige Füllstoffe zur Verbesserung der optischen und ästhetischen Eigenschaften der Dentalkomposite beitragen.[72],[73] Darüber hinaus belegen zahlreichen Studien den wirksamen antibakteriellen Effekt von Nanopartikeln in der Dentalmedizin.[74],[75],[76],[77]. Die Akkumulation der Plaquebakterien erfolgt durch die Adhärenz dieser an raue Oberflächen des Füllungsmaterials. Mehrere Literaturstellen haben gezeigt, dass Komposite, die nanoskalige Füller enthalten, aufgrund ihrer Größe und ihres hohen Anteils im Komposit nach dem Poliervorgang deutlich glattere Oberflächen zeigen als Mikro- oder Makrofüllerkomposite, was die Adhärenz der Plaquebakterien erschwert. Vor allem Silbernanopartikel besitzen einen antibakteriellen und demnach einen kariesprotektiven Effekt, weil sie in der Lage sind, die Aktivität des *S. mutans* zu hemmen, indem sie die Adhärenz inhibieren. Die Wirksamkeit wird primär mit der kleinen Größe und demnach dem großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Nanopartikel begründet.[78],[79],[80] Obwohl keine langfristigen Untersuchungen zu den antibakteriellen, physikalischen und klinischen Effekten von Nanopartikeln in Dentalmaterialien vorliegen,[81] werden Nanopartikel als wirksame Inhibitoren der Aktivität verschiedener Mikroorganismen angesehen. Unter Berücksichtigung der oben genannten Eigenschaften und der erfolgreichen *in-vitro*-Leistung können Nanokomposite oder Nanohybridkomposite gegebenenfalls durch eine Modifikation eine bessere Effizienz erreichen, um ihre Anwendungen in Bereichen der Dentalmedizin und Biomaterialien zu ermöglichen.[75]

2.3.2 Nanoskalige Metallfluoride

Wegen der ständigen Forderung nach verbesserten kariesprotektiven Eigenschaften sind nanoskalige Metallfluoride als Füllungsmaterialien in Dentalkompositen in den Fokus der Wissenschaft gerückt. Denn obwohl es in den letzten Jahren Weiterentwicklungen bezüglich der auf Fluoriden basierenden kariesprotektiven Wirkung der Dentalmaterialien gab, sind die Fluoridfreisetzungsraten nicht ausreichend zufrieden stellend. Insgesamt weisen zwar sowohl GIZ, RMGI als auch Kompomere und Komposite eine Fluoridfreisetzung auf, diese ist allerdings nur von kurzer Dauer und in der Regel

nach den ersten 48 Stunden nicht mehr zu erkennen.[26],[47] Dies ist auf die Art der Fluoride und auf deren Anteil im Material zurückzuführen. Viele mikro- und minimal-invasive Restaurationsmaterialien besitzen einen eher geringen Anteil an fluoridhaltigen anorganischen Komponenten, da aufgrund der relativ großen Partikelgröße ihr Einbau in niedrig viskose Monomere eingeschränkt ist, so dass folglich die Fluoridabgabe begrenzt ist. Zwar zeigen diese Materialien nach wiederholter Fluoridapplikation, gewöhnlich mit hochkonzentriertem Fluoridgel oder Zahncrème, eine weitere Fluoridfreisetzung,[82] allerdings enthalten diese Präparate oft lösliche Fluoride (NaF, Aminfluoride), deren Wirkung nur von kurzer Dauer ist, was eine hohe Applikationsfrequenz erforderlich macht. Um eine konstante Fluoridfreisetzungsrates über einen möglichst langen Zeitraum zu garantieren, sind schwerlösliche nanoskalige Metallfluoride Gegenstand aktueller Dentalforschung.

In jüngster Zeit wird in der Literatur der Effekt von nanoskaligem CaF_2 aufgegriffen (Sun und Chow, 2008; Xu *et al.*, 2008).[83],[2] Dabei zeigen die CaF_2 -Nanopartikel im Vergleich zum makroskopischen CaF_2 eine viel höhere Löslichkeit und Reaktivität und eine um den Faktor 7 verbesserte Fluoridfreisetzung als eine NaF-Lösung. Dies wird mit der wesentlich größeren Oberfläche von nanoskopischem CaF_2 gegenüber herkömmlichem makroskopischen CaF_2 begründet. In *in-vitro*-Untersuchungen wurde zudem festgestellt, dass Dentalkomposite, die bis zu 30 Gew.-% CaF_2 -Nanopartikel enthalten, bei vergleichbarer Elastizität und Festigkeit eine bessere und langfristige Fluoridfreisetzung aufweisen als die bis dahin verwendeten nicht fluoridbasierten RBGI. Diese durch den Prozess der Sprühtrocknung [83] erhaltenen Nanopartikel liegen in Pulverform als Agglomerate vor, die keine homogene Partikelgrößenverteilung aufweisen, sondern unterschiedlich groß sind. XRD- und TEM-Untersuchungen zeigen Agglomeratgrößen zwischen 15-335 nm, wobei die Autoren eine mittlere Partikelgröße zwischen 41-56 nm angeben. Die spezifische Oberfläche der CaF_2 -Nanopartikel (bestimmt nach der BET-Methode) beträgt $S_{\text{BET}} = 35\text{-}46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ist somit ca. um den Faktor 20 größer als die des makroskopischen CaF_2 ($S_{\text{BET}} = 1.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).[3] Der Effekt des *nano*- CaF_2 als potentielle exogene Fluoridquelle in Dentalkompositen ist zwar unumstritten, das Verfahren der Sprühtrocknung kann aber effektiv keine monodispersen Primärpartikel mit Größen im unteren Nanometerbereich ($< 20 \text{ nm}$) und großen spezifischen Oberflächen ($> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) liefern. Zudem stellt die Kompatibilität eines Nanopulvers mit dentalen Kompositen oft eine Herausforderung dar, da die Nanopartikel in großer Anzahl vereinzelt und kolloidal stabil neben einer unbekannten Fraktion größerer Agglomerate vorliegen, so dass eine homogene Verteilung der Partikel in der organischen Matrix nicht garantiert werden kann und als Folge Phasenseparationen auftreten, die zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften führen können.

Möglichkeiten der Synthese von schwerlöslichen Metallfluoriden mit Partikelgrößen $< 20 \text{ nm}$ und großen spezifischen Oberflächen, die eine möglichst kontinuierliche Fluoridfreisetzung über einen

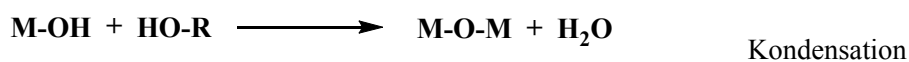
langen Zeitraum gewährleisten und zudem eine sehr gute Kompatibilität zu den Dimethacrylaten aufweisen, sind erstrebenswert. CaF_2 ist von Interesse in Dentalkompositen, da es bedingt durch die geringe Löslichkeit (Löslichkeit in Wasser: 16 mgL^{-1}) als eine Art labiles Fluoridreservoir dienen kann. Das ebenfalls schwerlösliche Strontiumfluorid (Löslichkeit in Wasser: 120 mgL^{-1}) besitzt neben seinem fluoridfreisetzenden Potential auch eine hohe Röntgenopazität, die für einen guten Röntgenkontrast der Dentalmaterialien zum Zahnschmelz und Dentin sorgt. Dentin und gesunder Zahnschmelz weisen eine Röntgenopazität von 118 % Al und 215 % Al (bezogen auf den Standard Aluminium mit 100 %) auf.[82] Die Anforderungen an Zahnfüllungsmaterialien liegen, vor allem in der mikro- und minimal-invasiven Therapie, um eine möglichst genaue und zuverlässige diagnostische Identifikation vorzunehmen, bei $> 250 \text{ \% Al}$ Röntgenopazität. Dies ist insofern wichtig, da bei ästhetisch anspruchsvollen Materialien wie Kompositen und Infiltranten bei der Kariesinfiltration oft nur die Röntgenaufnahme eine sichere Aussage über die Qualität der Füllung und ihren Zustand geben kann. Eine sichere diagnostische Abgrenzung zwischen gesunder Zahnhartsubstanz, Füllungsmaterial und kariösem Bereich (Sekundärkaries) ist demnach erforderlich. Zu diesem Zweck werden den Dentalmaterialien anteilig Verbindungen von Elementen mit hoher Ordnungszahl zugesetzt, sehr häufig als Fluoride, wodurch sie eine gute Röntgenopazität erreichen, z. B. SrF_2 und YbF_3 . Für die röntgenologische Beurteilung einer Füllung spielt auch der Anteil der kontrastgebenden Füllstoffe eine Rolle, wobei die Ordnungszahl der verwendeten Elemente einen größeren Einfluss hat als der prozentuale Gewichtsanteil. Dies stellt für den Einbau solcher Füllstoffe in niedrig viskose Monomere wie TEGDMA, die in Dentalkompositen, aber vor allem in der Kariesinfiltration Einsatz finden, eine Schwierigkeit dar, da die Partikelgröße dieser Füllstoffe sich im unteren Nanometerbereich befinden muss, um eben einen großen Eintrag an Füllstoff zu garantieren, ohne die Viskosität der Monomere signifikant zu verändern.

In der Regel werden schwerlösliche Metallfluoride als Pulver in dentale Materialien eingebracht. Die durchschnittliche Primärpartikelgröße variiert dabei zwischen 20-700 nm. Viele chemische Synthesemöglichkeiten wurden entwickelt, um *nano*-Metallfluoride herzustellen. Häufig werden nanoskalige Fluoride in Hydrothermalverfahren aus geeigneten Präkursoren in Gegenwart von Fluorierungsmitteln bei höheren Temperaturen erhalten.[84] Die thermische Zersetzung von Präkursoren (in der Regel Trifluoracetaten)[85],[86] und die Synthese in fluorhaltigen ionischen Flüssigkeiten[87] führen ebenfalls zur Bildung von nanokristallinen Metallfluoriden. In den letzten Jahren wurden die Polyol-vermittelte Synthese[88] und die Zweiphasenmethode aus Ölsäure/ionischer Flüssigkeit [89],[90] entwickelt, um in Bezug auf Kristallgröße und Phase steuerbare Synthesen zu ermöglichen. Desweiteren sind für die Herstellung von nanoskaligen Metallfluoriden Sprühtrocknungsverfahren, wässrige Fällungsverfahren, Mahlung in Planeten-Kugelmøhlen oder Ultraschallsynthesen weit verbreitet. Jedes dieser Verfahren zeichnet sich im Bezug auf die

Anforderungen der Nanomaterialien durch anwendungsorientierte Vor- und Nachteile aus. Alle genannten Methoden ermöglichen die Herstellung nanokristalliner Fluoride in Form von Nanopulvern, wobei der Eintrag dieser ins Monomer oft eine Agglomeration nach sich zieht, da Nanopulver eine schlechte Kompatibilität zu organischen Monomeren besitzen. Zusätze von Additiven zur Stabilisierung der Nanopartikel oder Modifizierung und Funktionalisierung der Partikeloberflächen sind deshalb erforderlich. Insgesamt betrachtet sind die oben genannten Methoden deshalb eher ungeeignet für die Herstellung von *nano*-metallfluoridbasierten Nanokompositen. Die Weiterentwicklung der bereits seit Jahren etablierten Sol-Gel-Chemie und die kontinuierlich steigende Nachfrage nach maßgeschneiderten fluoridbasierten Nanomaterialien für verschiedenartige Anwendungen führten zu der Entwicklung der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese für die Herstellung von nanoskaligen Metallfluoriden. Die Grundlagen der Sol-Gel-Chemie und ihr Anwendungspotential werden im Folgenden näher behandelt.

2.4 Sol-Gel-Synthese von Nanomaterialien

Die Sol-Gel-Synthese stellt eine wichtige Methode für die Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffen dar und wird häufig verwendet, um verschiedene Arten von funktionellen Materialien zu erhalten, wie z. B. Beschichtungen, keramische Pulver, Keramikfasern, Aerogele und Kompositmaterialien. Die Anwendungen der über die Sol-Gel-Synthese hergestellten Produkte sind dementsprechend zahlreich und vielfältig. Die Grundlage der hydrolytischen Sol-Gel-Synthese bildet die kontrollierte Hydrolyse von geeigneten Präkursoren, oft Alkoxide $M(OR)_x$ im wässrigen Medium oder organischem Lösungsmittel. Das Verfahren beinhaltet als ersten Schritt die Hydrolyse- und als zweiten Schritt Kondensationsreaktionen, die zur Bildung einer kolloidalen Dispersion (Sol) führen.



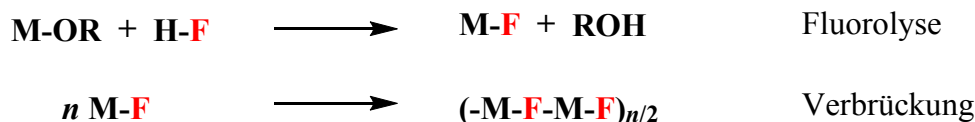
Das Sol ist demnach eine kolloidale Dispersion von Partikeln mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern (1-100 nm), die in der flüssigen Phase dispergiert vorliegen. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Solpartikeln sind sehr schwach und beruhen vorrangig auf van-der-Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen. Zudem unterliegen sie ab einer bestimmten Größe dem Tyndall-Effekt. Eine Erhöhung der Volumenkonzentration der dispergierten Phase oder andere Änderungen der

äußeren Parameter, pH-Wert-Änderungen oder ein Lösungsmittelaustausch führen zu einer Zunahme der interpartikulären Wechselwirkungen und einer Abnahme der stabilisierenden repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln. Infolgedessen kann eine Agglomeration der Partikel zu größeren Einheiten erfolgen, die oft in einer Sedimentation dieser Agglomerate resultiert. Die Zunahme von interpartikulären Wechselwirkungen hat oft auch eine Erhöhung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zur Folge, was sich in einer Erhöhung der Viskosität des Sols äußert. Die intensiven interpartikulären Wechselwirkungen und Kollisionen zwischen den Partikeln können zur Bildung eines Gels führen, in dem die Lösungsmittelmoleküle in eine flexible, aber dennoch ausreichend stabile dreidimensionale Netzwerkstruktur aus anorganischen Partikeln eingebaut sind. Gele sind kohärente Systeme bestehend aus mind. zwei Phasen, wobei die feste Phase ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet, in dessen Hohlräume Flüssigkeit (Lyogel) oder Gas (Aerogel) eingebaut sind. Dieses stellt ein dispergiertes System dar, welches durch eine Netzstruktur charakterisiert ist, die ihm eine gewisse, wenn auch geringe mechanische Stabilität verleiht. Die anorganischen Solpartikel können in Abhängigkeit von intrinsischen Faktoren wie Art und Koordination des Metallzentrums, Acidität und Labilität sowie extrinsischen Faktoren wie Kontrolle der Reaktionsparameter (pH-Wert, Lösungsmittel, Wassergehalt, Reaktionszeit und Katalysatoren) eine breite Vielfalt an Strukturen annehmen, die von sphärischen Partikeln und kettenförmigen Anordnungen bis hin zu Clustern reichen. Einige solcher Strukturen sind in der Lage zu wachsen oder zu agglomerieren und makroskopische Dimensionen zu erreichen, andere können wiederum Gele bilden. In vielen Fällen kann eine kontrollierte chemische Reaktion das Wachstum dieser Strukturen eingrenzen oder eine Deagglomeration erreichen und sie erlaubt die Kontrolle über die Form der anorganischen Kolloide. Literaturbekannt sind z. B Medien wie Zeolithe, Mizellen, Mikroemulsionen, Gele, Polymere oder Gläser, die verwendet werden, um das Wachstum der Kristalle in einem Reaktionsraum zu begrenzen. Bei der Sol-Gel-Synthese spielen auch die Verfahren der Entfernung des Lösungsmittels aus dem Sol- bzw. dem Gelzustand für anwendungsorientierte Materialien eine wichtige Rolle. Je nach eingesetzter Methode können verschiedene Produkte erhalten werden wie Xerogele, Aerogele und Kryogele. Gemeinsames Merkmal dieser Produkte sind die nahezu vollständige Erhaltung ihrer nanoskaligen Strukturmerkmale und ihre sehr große spezifische Oberfläche der Materialien. Die häufigste Anwendung findet die Sol-Gel-Synthese bei der Herstellung in der Optik.

Eine sehr effiziente und milde Methode, nanoskalige Metallfluoride herzustellen stellt die von Kemnitz *et al.* [4] entwickelte fluorolytische Sol-Gel-Synthese dar.

Bei der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese werden die Ausgangsmaterialien (Präkursoren), in der Regel sind es Alkoxide oder Metallsalze, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert vorliegen, mit wasserfreier alkoholischer Fluorwasserstofflösung umgesetzt. Formal erfolgt eine Substitution der Alkoxidgruppen gegen Fluoridionen. Die nachfolgende Reaktion des

metallgebundenen Fluorids mit benachbarten Zentren führt zur Ausbildung von M-F-M-Bindungen. Die nachfolgende Vernetzung kleinerer Fragmente führt zur Bildung von Solpartikeln, die in einem Gelnetzwerk resultieren können. Durch Entfernung des Lösungsmittels wird aus dem Sol bzw. dem Gel das Xerogel in Pulverform erhalten.



Diese Methode wurde erstmals verwendet, um u.a. HS-AlF₃, ein Material mit einer extrem großen spezifischen Oberfläche ($S_{BET} \sim 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und hoher Lewis-Acidität, für Anwendungen in Katalysereaktionen herzustellen.[4] Mit Hilfe der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese konnte auch nanoskopisches MgF₂ hergestellt werden, welches durch Eigenschaften wie hohe Transparenz, chemische und mechanische Stabilität und niedrigen Brechungsindex Möglichkeiten der Verwendung als Antireflexbeschichtungsmaterial in der optischen Industrie findet.[91]

2.4.1 Stabilität von Solpartikeln

Die Kontrolle und die Einstellung der Stabilität von kolloidal dispersen Partikeln und die Verhinderung der Agglomeration sind entscheidend für die Herstellung klarer, transparenter Sole. Die Grundlage der Stabilität von Partikeln in Elektrolytlösungen ist in der DLVO-Theorie¹ beschrieben.[92],[93] Diese basiert auf der quantitativen Behandlung der Wechselwirkung von attraktiven van-der-Waals Kräften zwischen den Partikeln und repulsiven elektrostatischen Kräften der geladenen Partikeloberflächen. Abbildung 8 beschreibt die Abhängigkeit des Potentials vom Abstand zweier Partikel für unterschiedliche Wechselwirkungen. Die attraktiven Kräfte beruhen dabei auf der molekularen van-der-Waals Anziehung zwischen den einzelnen Partikeln. Die repulsiven Kräfte beruhen auf der elektrostatischen Abstoßung der Partikel bedingt durch die Überlappung der elektrostatischen Doppelschichten zweier Partikel. Die Gesamtenergie der Wechselwirkung zwischen dispergierten Partikeln im Abstand r ist demnach die Summe der Energien der einzelnen Kräfte. Daraus resultierend weist das Potential der Gesamtenergie ein Minimum bei großer Entfernung der Partikel zueinander auf und ein Maximum bei gegenseitiger Annäherung. Bei Betrachtung der

¹ Benannt nach B. V. Derjaguin, L. D. Landau, E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek

2. Kapitel

Abhängigkeit der Gesamtenergie zeigt sich, dass eine Anziehung der Partikel bei sehr kleinen Abständen erfolgt, bei mittleren Abständen jedoch eine Potentialbarriere (V_{\max}) für die weitere Anziehung der Partikel existiert. Je höher diese Barriere ist, desto höher ist die Stabilität von Partikeln gegenüber Agglomeration. Bei sehr kleinen interpartikulären Abständen bestimmt ein tiefes Energieminimum (primäres Minimum) die Agglomerationstendenz. Dieses Energieminimum ist so tief, dass Solpartikel, die sich soweit annähern konnten, agglomerieren und ein stabiles Agglomerat (Aggregat) bilden. Eine Deagglomeration ist mit großem Energieaufwand verbunden, wobei die Partikel auch zerstört werden können. Im primären Minimum gilt die Agglomeration (Aggregation) daher als irreversibel. Auch am sekundären Minimum liegen die Partikel agglomeriert vor, die Agglomeration ist allerdings reversibel, da die Partikel nur schwache Bindungskräfte untereinander aufweisen. Lediglich eine Viskositäts-erhöhung oder Gelierung des Sols wird beobachtet.

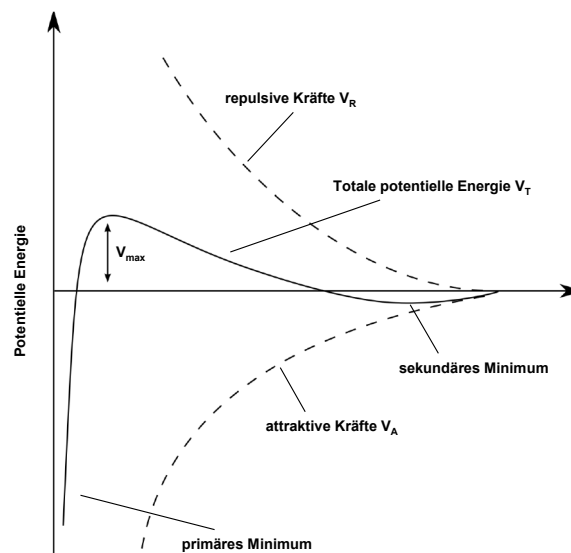


Abbildung 8.: Darstellung der Abhängigkeit des Gesamtpotentials vom Abstand zweier Partikel für attraktive und repulsive Wechselwirkungen nach der DLVO-Theorie.

Damit eine Agglomeration der Partikel auftreten kann, müssen diese sich soweit annähern, dass die Summe der interpartikulären Kräfte zu einer Anziehung führt. In einem Sol ist die Oberfläche von dispergierten Partikeln von einer elektrochemischen Doppelschicht umgeben. Die erste Theorie über die Struktur einer starren elektrochemischen Doppelschicht wurde 1879 von Helmholtz entwickelt. Später schlugen Gouy (1910) und Chapman (1913) unter Beachtung der thermischen Bewegung der Moleküle und Ionen das Modell einer diffusen Doppelschicht vor. Das von Stern 1921 vorgeschlagene Modell der elektrochemischen Doppelschicht kombiniert frühere Modelle unter Berücksichtigung der Adsorption der Gegenionen und deren thermischer Bewegung. Nach dem STERNschen Modell besteht die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht aus zwei Schichten.[94] Abbildung 9 zeigt

eine modellhafte Darstellung des Aufbaus der elektrochemischen Doppelschicht einer negativ geladenen Partikeloberfläche. An einer Partikeloberfläche kann durch Adsorption von Ionen oder Dissoziation von polaren Gruppen ein Ladungsüberschuss auftreten. Dieser wird durch entgegengesetzt geladene Ionen, die sich an die Phasengrenze anlagern, kompensiert. Dabei entsteht an der Phasengrenze eine Potentialdifferenz, die als Nernst-Potential bezeichnet wird. Der grenzflächennahe Bereich wird als starre Schicht von solvatisierten Ionen an Partikeloberflächen (Helmholtz-Doppelschicht oder Stern-Schicht) bezeichnet. Der Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht erfolgt direkt proportional zum Abstand von der Oberfläche. Die Schichtdicke entspricht dem Durchmesser der potentialbestimmenden Ionen im nichtsolvatisierten Zustand. Werden Ionen an Partikeloberflächen adsorbiert, wird die Helmholtz-Schicht nochmals unterteilt. Die innere Helmholtz-Schicht besteht aus adsorbierten gleichgeladenen Ionen und die äußere Helmholtz-Schicht aus einer Schicht solvatisierter Gegenionen. Durch Adsorption von z. B. negativen Ionen in der inneren Helmholtz-Schicht wird das negative Potential gegenüber dem Nernst-Potential erhöht. Dieses erhöhte Potential kann von positiven Gegenionen in der äußeren Helmholtz-Schicht nur teilweise kompensiert werden und fällt auf das Potential der äußeren Schicht ab (Sternpotential). Die darauffolgende diffuse Doppelschicht oder Gouy-Chapman-Schicht besteht aus freibeweglichen Gegenionen. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche verringert sich die Konzentration der Gegenionen in der diffusen Schicht und es wird ein exponentieller Verlauf beobachtet, der sich mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche asymptotisch dem Nullpunkt nähert. Bei ausreichend hoher Geschwindigkeit diffundierender Partikel, z.B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes, kommt es an der Scherebene zur Ausbildung eines Potentials. Dieses entsteht als Resultat der „Abscherung“ der diffusen Schicht an Gegenionen, die sich nicht an der Diffusion der Partikel beteiligt. Die Partikeloberfläche ist dann nicht mehr neutral, sondern besitzt ein Potential. Dieses Potential an der Scherebene nach Abstreifen der diffusen Schicht wird als Zeta-Potential bezeichnet.[94]

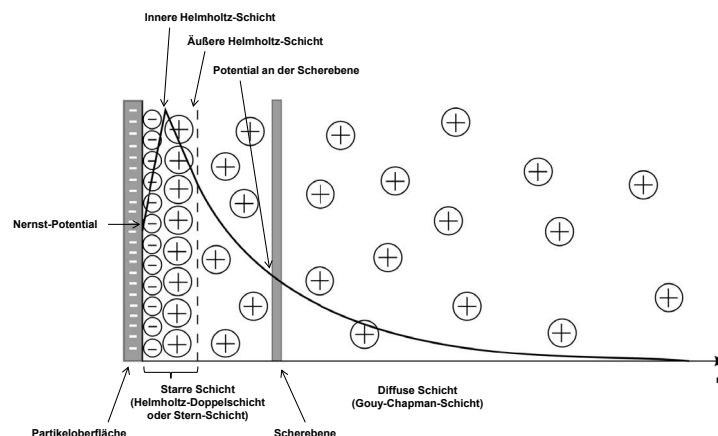


Abbildung 9.: Vereinfachte Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach dem Modell von Stern.

2. Kapitel

Aus der DLVO-Theorie geht hervor, dass Agglomeration stattfinden kann, wenn die zwischen zwei Partikeln auftretenden Kräfte, bei einem bestimmten Abstand zueinander, in der Summe eine Anziehung der Partikel bewirken. Dabei wird zwischen langsamer und schneller Agglomeration unterschieden. Bei sehr kleinen Partikelabständen führt jede Kollision zu einer Agglomeration, da beim primären Minimum die Potentialbarriere nicht vorhanden ist. Dies wird als schnelle Agglomeration bezeichnet und führt zur Bildung von irreversiblen Agglomeraten, oft unter Minimierung der Partikeloberfläche. Bei mittleren Abständen wird eine Potentialbarriere beobachtet. Zwei Partikel nähern sich durch Brownsche Molekularbewegung einander an. Ist die kinetische Energie der Partikel, deren Ursache die Brownsche Molekularbewegung ist, kleiner als ihre gegenseitige Anziehung, tritt beim sekundären Minimum die Bildung von lockeren Agglomeraten auf (Abb. 10.b)). Ist aber die Potentialbarriere größer als die kinetische Energie der Partikel, kann diese nicht überwunden werden, eine Agglomeration der Partikel wird verhindert, die Sole lassen sich so stabilisieren (Abb. 10.a)). Ist die kinetische Energie der Partikel allerdings höher als die Potentialbarriere, nähern sich die Partikel weiter an und eine schnelle Agglomeration durch van-der-Waals-Wechselwirkungen tritt im primären Minimum auf (Abb. 10.c)).

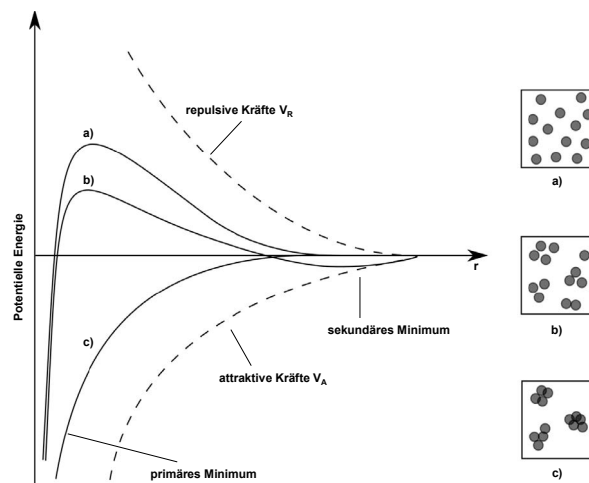


Abbildung 10.: Darstellung des Gesamtpotentialverlaufs für die Wechselwirkung zweier Partikel. a) Die Potentialbarriere ist sehr groß, die repulsiven Kräfte überwiegen, eine stabile Dispersion liegt vor. b) Die Potentialbarriere ist hoch, die repulsiven und attraktiven Kräfte zwischen zwei Partikeln sind ungefähr gleich groß, ein sekundäres Minimum tritt auf, Bildung von lockeren Agglomeraten, eine metastabile Dispersion liegt vor. c) Potentialbarriere nicht vorhanden, repulsive Kräfte vernachlässigbar, schnelle (irreversible) Agglomeration, eine instabile Dispersion liegt vor.

Kolloidal disperse Solpartikel besitzen eine sehr hohe Oberflächenenergie und sind thermodynamisch instabil. In einem spontan ablaufenden Prozess der Verringerung des Dispersionsgrades der dispersen Phase kommt es zur Agglomeration der Partikel und zur Bildung größerer Einheiten. Bedingt durch

die thermodynamische Instabilität kommt es dadurch zur Verringerung der Oberflächenenergie der Solpartikel. Agglomeration kann als ein durch attraktive Kräfte hervorgerufener Zusammenschluss von Primärpartikeln zu größeren Einheiten (Agglomeraten) betrachtet werden, und ist charakterisiert durch eine Abnahme der freien Partikelanzahl im Sol bei gleichzeitigem Anstieg der Agglomeratgröße. Hervorgerufen werden Agglomerationsprozesse durch interpartikuläre Kollisionen, ihre Häufigkeit und Wahrscheinlichkeit, die durch die Brownsche Molekularbewegung bestimmt sind, sowie durch die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel aufgrund von Wechselwirkungen. Demzufolge haben Agglomerationsprozesse entscheidende Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung im Sol sowie dessen Alterungsprozess. Neben der Agglomeration von Partikeln kann auch die Ostwald-Reifung bei Solpartikeln beobachtet werden. Im Endstadium der Keimbildung und des Keimwachstums liegen unterschiedlich große Primärpartikel vor. Partikel oder Kristallite mit kleinen Durchmessern weisen gegenüber größeren Partikeln eine erhöhte Löslichkeit auf. Dieser Löslichkeitsunterschied führt zur Ostwald-Reifung.[95] Sobald ein Partikel den kritischen Radius unterschritten hat, löst er sich auf. Der daraus resultierende Konzentrationsgradient in Richtung größerer Partikel führt durch statistisches Anlagern gelöster Atome an dem größeren Partikel zum Wachstum dieses. Ostwald-Reifung kann nur stattfinden, wenn die dispergierten Partikel oder Kristallite eine, wenn auch sehr geringe, Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase aufweisen. Generell führt die Ostwald-Reifung zu einem Absinken der Oberflächenspannung, da es aufgrund von diffusivem Stofftransport in der kontinuierlichen Phase zur Bildung von größeren Partikeln bei gleichem Volumenanteil kommt. Dieser Prozess führt dazu, dass kleine Partikel sich zu Gunsten von großen Partikeln auflösen, bis schließlich Partikel mit gleicher Löslichkeit vorliegen. Da die Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung stark von den Partikel- bzw. Kristallitgrößen und deren Löslichkeiten abhängt, nimmt sie mit zunehmenden Kristallitgrößen ab, weshalb dieser Prozess vor allem bei sehr kleinen Kristalliten von Bedeutung ist. Die Ostwald-Reifung wirkt sich vornehmlich auf die Langzeitstabilität von Solen und Dispersionen aus.

2.4.2 Nanokomposite

Die Kombination von organischen und anorganischen Komponenten mit bekannten Eigenschaften ermöglicht die Herstellung von Kompositen mit neuen und maßgeschneiderten Funktionen, was auch der Grund für das große Interesse an Kompositmaterialien ist. Es existieren verschiedene Arten von Kompositmaterialien oder Verbundwerkstoffen, die bezüglich ihrer Matrix in Keramikmatrix-, Metallmatrix- und Polymermatrix-Nanokomposite eingeteilt werden.[96] In diesem Kapitel werden ausschließlich die Polymermatrix-Nanokomposite näher behandelt, da diese für die Dentalmedizin von Relevanz sind. Diese bestehen in der Regel aus einer organischen Polymermatrix, in der die anorganischen Nanopartikel dispergiert vorliegen. Die Größe dieser Nanopartikel liegt im Idealfall im unteren Nanometerbereich ($< 100 \text{ nm}$). Das steigende Interesse an Nanokompositen liegt in ihrer

Effizienz gegenüber Kompositen mit Mikro- und Makrofüllern, bei denen die Füllkörpergrößen > 100 nm betragen. Nanokomposite unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von konventionellen Kompositen aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und der Größe der Partikel. Je kleiner die Partikelgrößen, desto größer das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das heißt die Anzahl an Oberflächenatomen nimmt enorm zu, was in einer höheren chemischen Reaktivität der Oberflächenatome im Vergleich zu Volumenatomen resultiert. Die Oberfläche des Teilchens bestimmt die Wechselwirkung mit der Umgebung, weshalb sie unmittelbaren Einfluss auf die Verteilung der Partikel in der organischen Matrix hat und somit signifikant die Materialeigenschaften beeinflusst. Diese große Oberfläche der Nanopartikel hat zur Folge, dass durch den Einbau an einem relativ kleinen Anteil an nanoskaligen Füllern eine Änderung der makroskopischen Eigenschaften des Komposits zu verzeichnen ist. So führt die Zugabe von Nanopartikeln zu einer organischen Matrix u.a. zu einer Verbesserung der optischen und dielektrischen Eigenschaften, zu einer Verbesserung der Wärmebeständigkeit oder der mechanischen Eigenschaften der Materialien. In der Zahnmedizin erhofft man sich durch den Einsatz von nanoskaligen anorganischen Füllkörpern in Dentalkompositen vor allem eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, eine Erhöhung der antikariogenen Wirkung (Hemmung der Sekundärkaries), eine erhöhte Röntgenopazität und bessere Politureigenschaften der Nanodentalkomposite. Zudem sollte der Anteil an anorganischem Füllkörper möglichst hoch sein, um die Polymerisationsschrumpfung weitestgehend zu reduzieren.

Eine enorme Herausforderung bei der Synthese von Nanokompositen stellt die Verhinderung der Agglomeration der Nanopartikel in der organischen Matrix dar. Im Vergleich zu herkömmlichen mikrometergroßen Partikeln besitzen Nanopartikel ein deutlich höheres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Da die Partikelgröße abnimmt, nimmt der Anteil der Oberflächenatome enorm zu. Als Ergebnis kommt es zum Anstieg der interpartikulären Kräfte, wie van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte. Ohne die richtige chemische Modifizierung der Partikeloberfläche zur Reduzierung der Oberflächenenergie neigen Nanopartikel deshalb zur Bildung größerer Agglomerate oder Aggregate, die eben die Herausforderung darstellen, Nanopartikel homogen in der Polymermatrix zu dispergieren. Eine ungleichmäßige Dispergierung von größeren Agglomeraten führt zur Eintrübung des Komposites oder gar Sedimentation der anorganischen Phase (Phasenseparation), was zu Materialien führt, die den konventionellen Kompositen gleichkommen.[97] Eine Möglichkeit der Synthese von Nanokompositen besteht darin, chemisch modifizierte Nanopartikel der entsprechenden Größe in die Polymermatrix einzubauen, so dass eine hohe Transparenz der Materialien erreicht wird, ohne den Verlust der vom Material gewünschten Eigenschaften in Kauf zu nehmen. Um die Dispersion von Nanopartikeln zu erleichtern, können die Partikel durch eine Beschichtung mit z. B. dünnen Polymerfilmen sterisch stabilisiert werden. Weiterhin können durch Funktionalisierung der Oberfläche mit z. B. organischen Säuren die attraktiven van-der-Waals-Kräfte minimiert werden, was zur

Verbesserung der Kompatibilität zwischen den anorganischen Nanopartikeln und der organischen Polymermatrix führt. Dadurch werden eine bessere Dispergierbarkeit und der Einbau höherer anorganischer Anteile ermöglicht.

Heutzutage stehen viele verschiedene Verfahren zur Herstellung von Polymermatrix-Nanokompositen mit anorganischen Füllkörpern zur Verfügung. Die wichtigsten sind: (1) Lösungsinterkalation [98], (2) Interkalation von Polymeren in der Schmelze [99], (3a) die direkte Mischung von Polymer und Partikel, (3b) *In-situ*-Polymerisation [100], (4) Templatsynthesen [101],[102] und (5) Sol-Gel-Synthese.[103],[97],[96]

Die Sol-Gel-Synthese hat sich über die Jahre als eine effiziente Methode entwickelt, um Nanokomposite und anorganisch-organische Hybridmaterialien herzustellen. Für gewöhnlich können mit Hilfe der Sol-Gel-Synthese anorganische Nanopartikel mit hoher Reinheit unter relativ milden Synthesebedingungen hergestellt werden. Es können Nanopartikel mit definierten Formen (*core-shell*-Partikel, sphärische Partikel), einstellbaren Größen und Zusammensetzungen kontrolliert synthetisiert werden. Zudem ermöglicht die Sol-Gel-Synthese die Oberflächenfunktionalisierung und Modifizierung der Partikel während der Synthese. Als prominentes Beispiel kann hierOrmocer[®] genannt werden. Ormocer[®] (Marke der Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München) ist ein Akronym für *organically modified ceramics* und stellt einen neuartigen Verbundwerkstoff dar, der häufig Anwendung in Dentalkompositen findet. Die Synthese erfolgt im Sol-Gel-Verfahren ausgehend von organisch modifizierten Alkoxysilanen und Metallalkoxiden. Die anorganische Vernetzung findet über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Alkoxy-Gruppen statt. Der organische Netzwerkaufbau wird durch organische Vernetzungsreaktionen realisiert. Somit verbinden Ormocer[®]e die charakteristischen Strukturmerkmale keramischer Gläser mit organischen Gruppen. Ormocer[®]e sind in Verbindung mit nanoskaligen Füllstoffen, wie z. B. ZrO₂, weit verbreitet als Füllstoffe in Dentalnanokompositen.[68] Die Funktion der nanoskaligen Metalloxide in Dentalmaterialien besteht in der Steigerung der mechanischen Festigkeit und Transparenzerhöhung. Durch Zusätze von Metalloxiden kann zudem die Farbe der Füllungsmaterialien individuell angepasst werden. Typische Vertreter solcher Füllkörpersysteme in Dentalmaterialien sind nanoskalige SiO₂, ZrO₂, TiO₂ und viele gemischte und dotierte Metalloxide, deren Synthese heutzutage mit dem Sol-Gel-Prozess ermöglicht wird.[69],[104] Die Materialeigenschaften der Nanokomposite werden auch durch den stabilen Verbund der Füller zur organischen Matrix beeinflusst. Die Verbundphase bei Dentalmaterialien zwischen anorganischer und organischer Phase wird durch die Silanisierung der Partikeloberflächen realisiert. In den meisten dentalen Kompositen ist diese Oberflächenmodifizierung erforderlich, da dadurch die Oberflächenenergie herabgesetzt wird, so dass die Agglomeration weitestgehend verhindert und der Füllkörperanteil im Komposit erhöht werden kann. Außerdem wird durch die Verbundphase eine

kovalente Anbindung der Polymermatrix und des Füllstoffs ermöglicht.[105] Silane als Haftvermittler haben die allgemeine Struktur $R-SiX_3$ mit einem organischen Rest R (oft einer Methacrylatgruppe) und einer hydrolysierbaren Gruppe X (meistens Alkoxide). Einerseits können die Silanolgruppen des Silans, analog der Sol-Gel-Synthese, eine Hydrolyse- und anschließend eine Kondensationsreaktion mit den an der Oberfläche vieler Füllstoffe (SiO_2 , TiO_2) befindlichen Hydroxidgruppen eingehen. Andererseits erfolgt eine kovalente Bindung der Methacrylatgruppe des Silans mit der organischen Phase. Eine Silanisierung der Füllstoffe ist nicht nur für die Stabilisierung der Nanopartikel im Kompositmaterial wichtig, die Qualität des Verbundes beeinflusst auch die Materialeigenschaften des Füllungsmaterials wie Abrasionsresistenz und Festigkeit. Die Herstellung von transparenten Nanokompositen, zwar nicht für zahnmedizinische, aber für optische Anwendungen, basierend auf über die Sol-Gel-Synthese hergestellten nanoskaligen MgF_2 und AlF_3 gelang ebenfalls durch eine Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel.[5],[106]

In der jüngsten Entwicklung in der Nanotechnologie stellt die Verknüpfung von Materialeigenschaften mit Partikelgrößen einen Schwerpunkt von erheblichem Interesse für die Entwicklung neuer Materialien dar. Dentalkomposite sind eine besondere Art von Biomaterialien mit strengen Anforderungen wie z. B. ästhetischer Anspruch, mechanische Stabilität, antikariogene Wirkung, Biokompatibilität und ausreichender Röntgenkontrast. Polymerisationsschrumpfung, unzureichende Fluoridfreisetzungsraten und begrenzte mechanische Stabilität sind die zu verzeichnenden Probleme heutiger Zahnfüllungskomposite, weswegen in den letzten Jahren neue Strategien zur Verbesserung der Eigenschaften der Dentalkomposite Schwerpunkt der kontinuierlichen Weiterentwicklung in der Dentalforschung sind.[105], [68],[73]

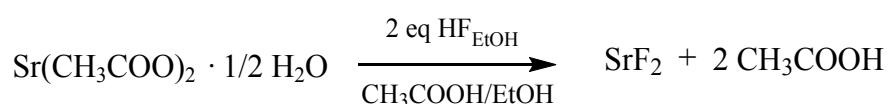
Ergebnisse und Diskussion

3. Charakterisierung von *nano*-SrF₂ und Synthese von Nanokompositen

Schwerpunkt dieses Kapitels ist die Charakterisierung des über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese erhaltenen nanoskaligen Strontiumfluorids. Die Entwicklung der Synthese erfolgte bereits im Rahmen der Diplomarbeit 2011. Deshalb wird hier vor allem zum einen der Alterungsprozess der Sole über einen längeren Zeitraum untersucht und zum anderen wird die Verfolgung der strukturellen Änderungen während der Fluorolyse des Präkursors zum SrF₂ im Vordergrund stehen. Desweiteren wird die Entwicklung und Optimierung der Herstellung transparenter Nanokompositmaterialien auf Basis von SrF₂ beschrieben.

3.1 Bisheriger Kenntnisstand

Die Synthese nanoskaliger, transparenter SrF₂-Sole erfolgt über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese. Da im Rahmen der Arbeit Systeme mit der Anwendung in der Dentalmedizin angestrebt werden, wurden als Ausgangsmaterialien für die Synthese von SrF₂ toxisch weniger relevante und kostengünstigere Substanzen gewählt. Als Präkursor dient Strontiumacetat-Hemihydrat, welches in Essigsäure aufgelöst, mit Ethanol versetzt und anschließend mit ethanolischer Fluorwasserstofflösung stöchiometrisch zu Strontiumfluorid umgesetzt wird.



Es entsteht zunächst ein optisch transparentes, niedrig viskoses SrF₂-Sol. Das Lösungsmittelverhältnis von Essigsäure zu Ethanol im Sol beträgt HOAc/EtOH= 1:3 v/v. Die maximale Konzentration, die über diese Syntheseroute erreicht werden kann, liegt bei 0.8 mol·L⁻¹. Der Nachteil der dargestellten Route ist, dass neben SrF₂, eben auch in einer durch HF säurekatalysierten Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol Essigsäureethylester und zu einem bestimmten Anteil auch Wasser gebildet werden. Es wurde angenommen, dass diese Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung die Gelierungstendenz des Sols beschleunigt oder gar initiiert. Die Gelierung der Sole tritt auch bei allen bis dahin über diese Route synthetisierten Solen auf, wobei kein festes, sondern ein eher schwaches Gel entsteht. Die Gelierung tritt, abhängig von der Konzentration der Sole, nach ca. 2 Wochen ein, was ihre Verwendung für die Herstellung von Kompositmaterialien einschränkt, denn bei höher

konzentrierten Solen setzt die Gelierung bereits nach wenigen Tagen ein. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei der Fluorierung des Präkursors mit ethanolischer HF-Lösung auch eine Reaktion der HF-Lösung mit der Glaswand der verwendeten Borsilikatglasgefäße auftritt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum konnten dafür Signale für Hexafluorosilikatspezies $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ($\delta = -123$ ppm) und Tetrafluoroboratanionen $[\text{BF}_4]^-$ ($\delta = -151$ ppm) beobachtet werden. Es wurde postuliert, dass die damit verbundenen Effekte, nämlich die Erhöhung der Ionenstärke durch Bildung von $[\text{SiF}_6]^{2-}$ und $[\text{BF}_4]^-$ sowie die Bildung von Wasser und pH-Änderung durch zusätzliche Ladungen in Form von Protonen allesamt einen negativen Einfluss auf die Stabilität der Sole bezüglich der Viskosität und Gelierung haben. Die Ausführung der Synthese der Sole in einem Polypropylengefäß und die dadurch vermiedenen Nebenreaktion führte zu einer Stabilisierung der Sole bezüglich der dynamischen Viskosität, die über mehrere Monate konstant blieb.

Im Sol können mittels der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) drei Größenklassen an Partikelgrößen detektiert werden. Die Maxima der Verteilung der hydrodynamischen Partikeldurchmesser liegen bei ca. 6, 20 und 160 nm. Da aber in der intensitätsgewichteten Darstellung ein Anstieg in der Partikelgröße um den Faktor 10 die Intensität des gestreuten Lichts um das 10^6 -fache steigert, kann davon ausgegangen werden, dass die kleineren Partikel dominierend sind und im Sol in der Mehrzahl vorliegen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der aus transparenten Solen erhaltenen Xerogele weisen sehr breite Reflexe des SrF_2 auf, aus deren Breite die Kristallitgröße nach Scherrer auf unter 5 nm geschätzt werden kann. Die spezifische Oberfläche (BET) beträgt ca. $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2 Untersuchung des Prozesses der Solalterung

Von großem Interesse ist der Alterungsprozess der Sole. Das Sol klart zwar nach 1-2 Tage auf und liegt als hoch transparentes, anfangs niedrig viskoses Sol vor, allerdings wird selbst im Polypropylengefäß bereits nach ca. 4 Monaten eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, die nach 5-6 Monaten in der Ausbildung eines Gels resultiert. Aufgrund dieser Gelierungstendenz und der damit eingeschränkten Diffusion der Solpartikel im Medium sind Untersuchungen bezüglich der möglichen Zunahme der hydrodynamischen Partikeldurchmesser mittels DLS nicht möglich. Um aber mögliche Änderungen in der Kristallstruktur und der Kristallitgröße der Solpartikel über einen Zeitraum von 6 Monaten zu verfolgen, können Röntgenweitwinkelstreuexperimente (*wide angle X-ray scattering*, WAXS) durchgeführt werden. Die *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Synchrotron-Beamline Micro Focus μSpot (BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie) durchgeführt. Für diese WAXS-Experimente wurde außerdem die bereits für MgF_2 -Sole erfolgreich eingesetzte Ultraschallfalle als kontaktloser Probenhalter verwendet.[107] Vorteil dieses Aufbaus ist die direkte Messung der Solpartikel, ohne dass sie in den Xerogelzustand überführt werden müssen,

wie es das konventionelle XRD-Messgerät verlangt, sowie die bessere Empfindlichkeit und Auflösung im Vergleich zum im Arbeitskreis verwendeten XRD-Gerät. Abbildung 11 zeigt die WAXS-Diffraktogramme der 0.2 M SrF_2 -Sole zu unterschiedlichen Alterungszeitpunkten von 3 Tagen bis 6 Monaten nach HF-Zugabe. In allen Fällen zeigen die Beugungsbilder sehr breite Reflexe des SrF_2 in der kubischen Fluoritstruktur. Der Unterschied in der Kristallitgröße ist anhand der Abnahme der Reflexbreite mit fortschreitender Alterungszeit zu erkennen. 3 Tage nach der Fluorierung sind im Diffraktogramm sehr breite Reflexe mit geringen Intensitäten zu erkennen, die den am deutlichsten ausgeprägten (111), (220) und (311) Reflexen zugeordnet werden können. Diese lassen auf die Bildung von nanoskaligem SrF_2 schließen. Die Kristallitgröße, erhalten nach der Scherrer-Gleichung, kann auf unter 5 nm geschätzt werden. In den folgenden 3 Monaten ändert sich die Breite und Intensität der Reflexe kaum. Mit weiterhin zunehmender Alterungszeit nehmen die Reflexe an Intensität zu und zwei weitere Reflexe, (200) und (222), werden im Beugungsbild sichtbar. Gleichzeitig wird eine Verringerung in den Reflexbreiten beobachtet, was einerseits auf eine Zunahme der Kristallitgröße zurückgeführt werden kann und andererseits auf einen höheren Grad an Kristallinität der Kristallite mit zunehmender Alterungszeit schließen lässt. Nach der Scherrer-Gleichung jedoch weist das älteste SrF_2 -Sol eine mittlere Kristallitgröße von ca. 6 nm auf. Aus den WAXS Diffraktogrammen wird deutlich, dass in den ersten 3 Monaten nach HF-Zugabe keine Änderungen der SrF_2 -Partikel bezüglich der Kristallitgröße zu beobachten sind, lediglich nach 6 Monaten wird eine geringe Zunahme der Kristallitgröße beobachtet, obwohl das Sol bereits geliert ist. Man muss hier zudem erwähnen, dass die Bestimmung der Kristallitgröße nach Scherrer bei Verwendung der Reflexbreiten für Partikel < 10 nm aufgrund von apparaturbedingten Unsicherheiten weniger geeignet ist und demzufolge die ermittelten Werte als Näherungswerte betrachtet werden müssen.

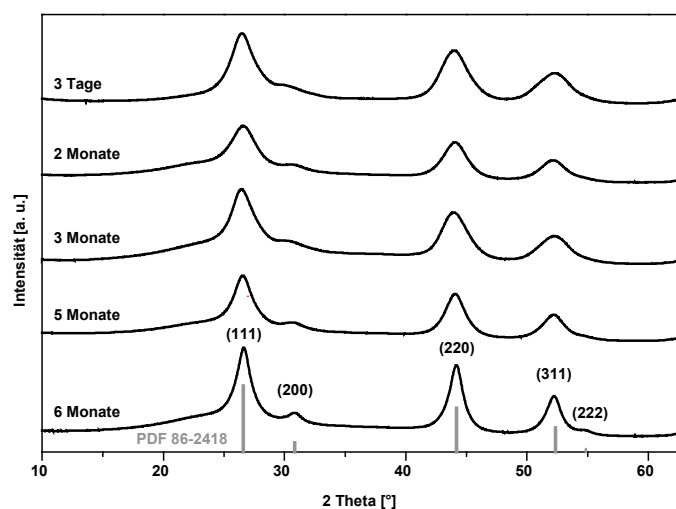


Abbildung 11.: WAXS-Diffraktogramme der unterschiedlich alten SrF_2 -Sole ($c=0.2$ M).

Um aber Informationen über die Kristallinität, eventuell über die Kristallitgröße oder tatsächliche Partikelgröße sowie über die Morphologie der SrF_2 -Partikel zu erhalten, wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme (*high resolution TEM*, HRTEM) von SrF_2 -Nanopartikeln ist in Abbildung 12 dargestellt. Dabei wurden die Partikel durch Eintauchen eines TEM-Netzes in ein 0.2 M SrF_2 -Sol auf diesem aufgebracht und anschließend für 2 Stunden bei 50 °C getrocknet. Das SrF_2 bildet auf dem TEM-Netz eine homogene Schicht, weswegen Aussagen über die Morphologie der Partikel nicht möglich sind. Auch ist die Abbildung isolierter Partikel nicht möglich, da ein gewisser Grad der Agglomeration einzelner Primärpartikel vorherrscht, welcher auf den Trocknungsprozess zurückzuführen ist. Die Größe der Partikel kann aber anhand des Musters der Netzebenen, die deutlich zu erkennen sind und die Kristallinität der Partikel nachweisen, ermittelt werden. Der gemessene Netzebenenabstand von 0.334 nm entspricht dabei dem Netzebenenabstand der (111)-Ebene des kubischen SrF_2 . Der Partikel in der Mitte der Abbildung weist zudem ein spezielles Muster an Netzebenen auf. Es sind zwei linear unabhängige Scharen an Atomsäulen zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass der Partikel so orientiert ist, dass der Einstrahl in (110)-Richtung die Netzebenen der (111) und (200) Richtung sichtbar macht. Die gemessenen Netzebenenabstände von 0.334 nm und 0.288 nm stimmen mit den Netzebenenabständen der entsprechenden Ebenen des kubischen SrF_2 überein. Da ein solches Muster nicht weiter zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass dies ein Ergebnis der speziellen Orientierung des Partikels relativ zu dem einfallenden Elektronenstrahl darstellt und es sich um einen einzelnen Partikel handelt und nicht um zwei sich überlagernde Partikel. Die Partikelgröße kann auf ca. 5 nm bestimmt werden und zeigt eine gute Übereinstimmung sowohl mit den hydrodynamischen Partikeldurchmessern aus DLS-Messungen als auch mit den aus den Diffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen.

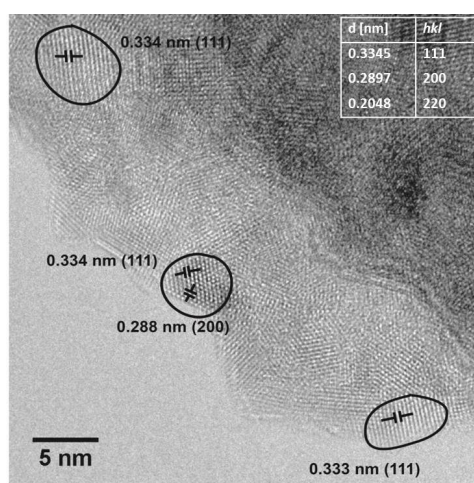


Abbildung 12.: HRTEM-Aufnahme von SrF_2 -Nanopartikeln, erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in ein eine Woche altes 0.2 M SrF_2 -Sol und anschließende Trocknung bei 50 °C für 2 Stunden.

In der Literatur wird angenommen, dass der pH-Wert die Polymerisation zu einem anorganischen Netzwerk, z.B. während der Sol-Gel-Synthese des Siliciumdioxids, signifikant beeinflusst und sowohl auf die Kinetik als auch auf die Morphologie der SiO_2 -Partikel Einfluss nehmen kann. In einem sauren Reaktionsmedium verläuft die Hydrolysereaktion wesentlich schneller als die Kondensation, während hingegen im basischen Medium die Kondensation schneller verläuft. Dies führt dazu, dass es in einem Medium mit $\text{pH} < 7$ zu einer Anreicherung der reaktiven hydrolysierten Spezies kommt, was wiederum zur Folge hat, dass der Keimbildungsprozess kinetisch begünstigt ist und sich viele Primärpartikel bilden. Im basischen Medium dagegen kommt es zur Verarmung an hydrolysierten Spezies, so dass nur wenige Partikel entstehen, die nachfolgend wachsen können. Die Bildung von SiO_2 -Partikeln lässt sich demnach mit zwei unterschiedlichen Wachstumsmodellen beschreiben: Bei $\text{pH} < 7$ finden aufgrund einer hohen Primärpartikelkonzentration häufig Agglomerationsprozesse statt, die in der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes resultieren. Bei $\text{pH} > 7$ liegen wenige Primärpartikel vor, deren Wachstum durch Anlagern reaktiver Spezies favorisiert ist, wodurch kompakte Strukturen entstehen. Die Polymerisation von anorganischen Partikeln, z. B. SiO_2 , verläuft demnach wie folgt: i) Bildung von kleinen anorganischen Primärpartikeln (Sol), ii) Partikelwachstum gefolgt von iii) einer anschließenden Vernetzung großer Partikel zu einem anorganischen Netzwerk und Ausbildung eines Gels (Gelierung). Der Einfluss des pH-Wertes bei der Gelierung der SrF_2 -Sole kann hier vernachlässigt werden, da sowohl die Sole als auch die Gele ein konstant saures Medium aufweisen und eine Änderung des pH-Wertes über den untersuchten Zeitraum nicht beobachtet wurde. Der Prozess des Partikelwachstums verläuft in der Regel über die Oswald-Reifung und ist im wässrigen Medium sogar begünstigt. Als Ergebnis wäre allerdings eine signifikante Abnahme der Reflexionsbreite im Diffraktogramm des SrF_2 detektiert worden. Da dies nicht beobachtet worden ist, kann die Oswald-Reifung als dominierender Prozess in der Gelierung der SrF_2 -Sole ausgeschlossen werden. Daher müssen andere Mechanismen, die für die Gelierung von SrF_2 -Solen von Relevanz sein können, diskutiert werden.

Aus der supramolekularen Chemie ist bekannt, dass Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgrund von polaren Lösungsmitteln der entscheidende Faktor bei der Gelierung sind.[108] In SrF_2 -Solen liegen die Solpartikel im polaren protischen Lösungsmittelgemisch aus Methanol, Essigsäure und Ethanol vor, weshalb Wasserstoffbrückenbindungen als Ursache der Gelierung eine Rolle spielen können. Zusätzlich sind die SrF_2 -Partikel stark verzerrt und koordinativ ungesättigt, wodurch polare Oberflächenstellen für Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen zur Verfügung stehen. Darüber hinaus wurde bei Nanometallfluoriden wie z. B. AlF_3 und MgF_2 [4],[109] aufgrund der koordinativ ungesättigten Oberflächen eine erhöhte Lewis-Azidität festgestellt, die auf die hohe Fähigkeit dieser Materialien deutet, mit Elektronendonormolekülen zu interagieren. Um den Einfluss des organischen Lösungsmittels während der Synthese und Alterung

von SrF_2 -Solen zu untersuchen, wurden über einen Zeitraum von einigen Tagen bis mehreren Monaten ^1H -NMR-Spektren aufgenommen und entsprechend mit den Änderungen in der Viskosität verglichen. Der Übersichtlichkeit halber werden nur einige ausgewählte ^1H -NMR-Spektren des SrF_2 -Sols bei verschiedenen Alterungszeitpunkten in Abbildung 13 dargestellt. Kurz nach der Fluorierung werden nur Essigsäure und Ethanol in den Spektren beobachtet. Wegen des schnellen Protonenaustauschs zwischen Ethanol-, Wasser- und Essigsäuremolekülen wird im NMR-Spektrum nur ein einzelnes gemittelt Signal mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 7.53$ ppm detektiert. Der Anteil der Protonen des jeweiligen Moleküls, die zum Gesamtanteil beitragen, kann im Sol nicht bestimmt werden. Mit zunehmender Zeit weist dieses Signal eine höhere Intensität und Signalverschmälerung auf und wird in Richtung des Hochfeldes verschoben, was auf die fortschreitende Veresterung von Essigsäure und Ethanol zu Essigsäureethylester und Wasser zurückzuführen ist. Parallel wird eine erhöhte Signalintensität für Essigsäureethylester beobachtet. Mit fortschreitender Solalterung verschiebt sich das gemittelte Protonensignal immer weiter in Richtung des Hochfeldes, da aufgrund der fortschreitenden Veresterungsreaktion immer mehr Wasser gebildet wird (vgl. $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 4.9$ ppm). Das Estergleichgewicht ist nach ca. 5 Monaten erreicht.

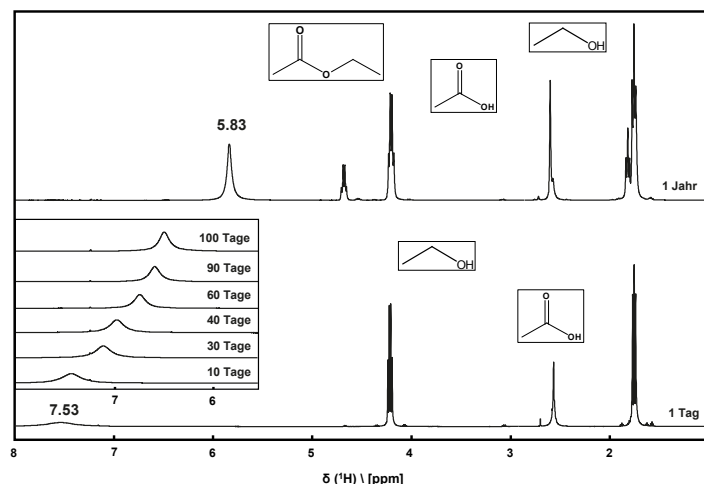


Abbildung 13.: ^1H -NMR-Spektren eines 0.2 M SrF_2 -Sols, aufgenommen zu verschiedenen Alterungszeitpunkten.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Solalterung von transparenten SrF_2 -Solen lässt darauf schließen, dass das im Zuge der Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol gebildete Wasser einen erheblichen Einfluss auf das Gelierungsverhalten der Sole hat. Offenbar erhöht das mit fortschreitender Zeit *in situ* gebildete Wasser zwischen den Partikeln die attraktiven Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Veresterungsreaktion ein relativ langsamer Prozess ist, der nach ca. 5 Monaten das Gleichgewicht erreicht, stellt auch die Gelierung des Sols einen relativ langsamen Prozess dar. Das 0.2 M Sol ist spätestens nach 6 Monaten

zu einem transparenten Gel geliert, was mit dem Erreichen des Estergleichgewichts und der Bildung des maximalen Gehalts an Wasser im Sol korreliert. Mit steigender Konzentration des Sols, steigt auch die Gelierungstendenz, da die Partikelkonzentration zur Ausbildung eines Netzwerkes dementsprechend höher ist und folglich die Gelierung wesentlich früher eintritt. Die Menge des *in situ* gebildeten Wassers scheint auch die Kinetik der Gelbildung zu beeinflussen. Gegenüber einer geringen Menge an Wasser scheinen die Solpartikel tolerant zu sein und das Sol liegt in den ersten Wochen unverändert stabil und niedrig viskos vor. Erst bei fortschreitender Solalterung und dementsprechend höheren Mengen an Wasser, wird eine Erhöhung der Viskosität und letztlich die Gelbildung beobachtet. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden zu einem transparenten niedrig viskosen SrF_2 -Sol einige Tropfen Wasser zugegeben. Die Gelierung, welche ohne Wasserzugabe erst nach 4-6 Monaten erfolgen würde, trat bereits nach wenigen Stunden ein, was die Rolle des Wassers als ausschlaggebenden Faktor für die Gelierung untermauert. Die Partikelgröße der SrF_2 -Solpartikel liegt dabei im unteren Nanometerbereich, was auf das Vorhandensein einer höheren Anzahl an koordinativ ungesättigten Partikeloberflächen schließen lässt, welche wiederum zu starken Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen SrF_2 -Partikeloberflächen und Lösungsmittelmolekülen führen können. Da sowohl das Sol als auch das Gel eine hohe Transparenz aufweisen, kann angenommen werden, dass die durch Wasser verursachten Wechselwirkungen zu einer schwachen Agglomeration der Partikel führen, in deren Folge ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird und keine Sedimentation von großen Agglomeraten beobachtet wird. Diese schwachen Agglomerate bilden vorrangig ein Netzwerk aus Partikeln, welches durch Oberflächenwechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Daher kann angenommen werden, dass das aus SrF_2 -Solen erhaltene Gel ein dreidimensionales Netzwerk mit einer eher unregelmäßigen Struktur von kleinen Partikeln und schwachen Agglomeraten ist. Eine Agglomeration der Primärpartikel zu großen Einheiten (starken Agglomeraten), die durch starke Wechselwirkungen zwischen den Partikeloberflächen mit dem Ziel der Herabsetzung ihrer Oberflächenenergie gekennzeichnet sind, würde zu einer Verringerung der SrF_2 -Partikelkonzentration, begleitet von einer Abnahme der dynamischen Viskosität, führen. Die Folge wäre vielmehr eine Sedimentation dieser großen Agglomerate als ihre Gelierung. Die Sol-Gel-Synthese von SrF_2 führt zur Bildung eines polymeren Netzwerkes, welches überwiegend von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt wird. Die Gelierungstendenz des SrF_2 -Sols und die Stabilität des Gels hängen demnach von den Eigenschaften des Lösungsmittels, seiner Polarität, Größe und Fähigkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Wie bereits erwähnt bilden sich schwache und flexible Gele aus, die eine geringe mechanische Stabilität aufweisen und sich jederzeit aufschütteln lassen. Diese Gele liegen zwar für einige Monate stabil vor, allerdings verändert sich ihre Struktur mit der Zeit, d.h. auch die SrF_2 -Gele altern. Es ist

allgemein bekannt, dass die Gelstruktur sich mit der Zeit ändern kann, was oft mit der Temperatur, einer pH-Änderungen oder Lösungsmittelentfernung zusammenhängt.[110] Oftmals sind aber auch die chemischen Reaktionen innerhalb der Gelstruktur, die mit der Gelbildung noch nicht abgeschlossen sind, für das Altern der Gele verantwortlich. Dabei können unterschiedliche Prozesse auftreten.[110] Das Gelnetzwerk aus anorganischen Partikeln enthält weiterhin eine kontinuierliche flüssige Phase, die immer noch aus nicht vernetzten Solpartikeln oder kleineren Agglomeraten bestehen kann. Diese können mit fortschreitender Zeit ebenfalls ein Netzwerk in den Poren der bereits bestehenden Gelstruktur ausbilden, was eine Änderung der Struktur und der Eigenschaften des Gels bewirken kann. Da das Gelnetzwerk anfangs flexibel ist, wird eine gewisse Beweglichkeit und Diffusion von Partikeln oder sogar einzelnen polymeren Einheiten ermöglicht, so dass sie sich annähern und wechselwirken können. Dies bewirkt eine Kontraktion des anorganischen Netzwerkes, also der festen Phase, und führt folglich zur Abscheidung der kontinuierlichen Phase. Dieses Phänomen der Phasentrennung wird als Synärese bezeichnet und auch beim Alterungsprozess der SrF_2 -Gele beobachtet. Mit zunehmender Alterungszeit wird eine spontane Schrumpfung des transparenten SrF_2 -Gels beim gleichzeitigen Austreten des Lösungsmittels beobachtet, ohne dass die Gelstruktur zusammenbricht. Dieser Prozess wird solange fortgesetzt bis das Gel keine ausreichende Flexibilität mehr besitzt. Erst dann wird die Sedimentation von Partikeln beobachtet. Die Triebkraft für diesen Vorgang der Phasentrennung stellt die große fest/flüssig-Grenzflächenspannung der Gelstruktur dar, die beim Verdichten der einzelnen Phasen verringert wird.[110] Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die flüssige Phase aus den Lösungsmitteln Ethanol, Essigsäure und den Veresterungsprodukten Wasser und Essigsäureethylester besteht. In der flüssigen Phase konnten keine SrF_2 -Partikel nachgewiesen werden, die Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt deren Sedimentation.

3.3 Mechanistische Untersuchungen

Aus den mechanistischen Untersuchungen der intermediären Phasen der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese des MgF_2 konnten bereits in einigen Arbeiten Erkenntnisse bezüglich der Intermediate und möglicher Reaktionsmechanismen gewonnen werden.[107],[111],[112] Es konnte u. a. gezeigt werden, dass die Fluorolyse des Magnesiumpräkursors schrittweise über eine kristalline Zwischenstufe zum MgF_2 erfolgt. Zudem konnten mit Hilfe spektroskopischer Methoden Rückschlüsse auf den Mechanismus der Bildung von MgF_2 -Partikeln und deren strukturelle Änderungen gezogen werden, außerdem wurden so auch lokale Strukturen nachgewiesen.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von SrF_2 und strukturelle Informationen über mögliche intermediäre Phasen zu erhalten, wurden während der bereits

entwickelten Synthese lediglich durch Variation des Verhältnisses von Sr:F Verbindungen der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x=0.1-2.0$ synthetisiert und daraufhin untersucht.

Die Diffraktogramme der entsprechenden Xerogele sind in Abbildung 14 zusammengefasst dargestellt. Bei kleinen HF-Anteilen, also bis 0.3 eq HF, sind im Diffraktogramm sehr intensive und schmale Reflexe des kristallinen Strontiumacetat-Hemihydrats $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zu erkennen. Der Präkursor kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ als Distrontiumtetraacetat-Monohydrat mit den folgenden Zellparametern: $a=7.232(1) \text{ \AA}$, $b=9.927(1) \text{ \AA}$, $c=10.643(1) \text{ \AA}$, $\alpha=83.58(1)^\circ$, $\beta=82.04(1)^\circ$, $\gamma=73.98(1)^\circ$, $V=725.16(15) \text{ \AA}^3$, $Z=2$. [113] Bei höheren HF-Anteilen verschwinden die Reflexe des Präkursors, es werden weitere schmale und intensive Reflexe bei anderen 2θ -Werten sichtbar. Xerogele mit dem Verhältnis Sr:F=1:1 bzw. 1:1.1 zeigen im Diffraktogramm schmale und intensive Reflexe, die weder $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ noch SrF_2 zugeordnet werden können, die aber auf die Ausbildung einer gut kristallinen unbekannten Phase deuten. Mit steigendem HF-Anteil von 1.3 bis 2.0 eq HF werden die für SrF_2 erwarteten Reflexe beobachtet. Die geringe Intensität und große Reflexbreite lassen auf nanoskalige SrF_2 -Partikel schließen.

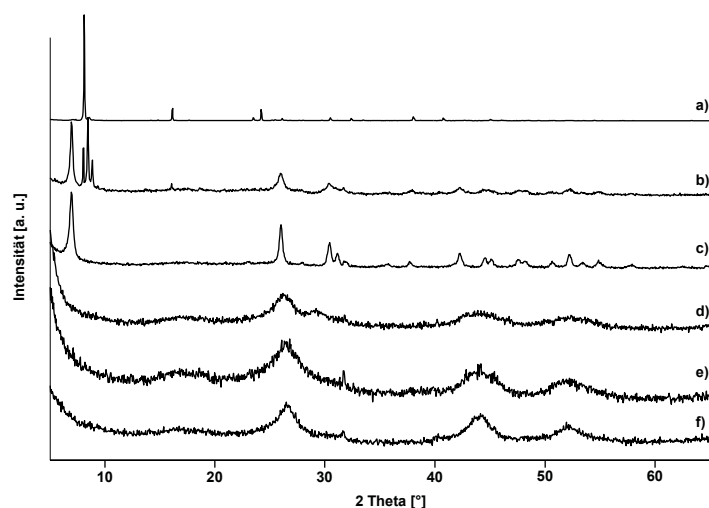


Abbildung 14.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$.

Um weitere chemische und strukturelle Informationen über die Zwischenstufen zu erhalten, wurde die ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie herangezogen. Abbildung 15 zeigt einige ausgewählte Spektren der entsprechenden Xerogele. Die Spektren der Xerogele mit 0.3 bis 1.0 eq HF weisen ein relativ schmales Signal mit einer chemischen Verschiebung von -79 ppm auf. Die Linienbreite beträgt ca. 450 Hz und lässt auf eine gut kristalline Verbindung schließen. Dies deutet auf das Vorliegen einer fluorhaltigen kristallinen Spezies als bis dahin einziges Produkt der Fluorolyse hin. Bei höheren HF-

Anteilen nimmt dieses Signal bei -79 ppm ab und zwei weitere sich überlagernde Signale bei -83 ppm und -89 ppm treten auf. Bei stöchiometrischer Umsetzung von $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zu SrF_2 wird ein zentrales Signal mit einer chemischen Verschiebung von -89 ppm beobachtet, welches eine Schulter bei -83 ppm aufweist. Dieses zentrale Signal ist den Fluoridionen in der kubischen Struktur des SrF_2 zuzuordnen. Sowohl die große Linienbreite von ca. 1.5 kHz als auch die kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1=5$ s deuten auf eine hohe Unordnung der Struktur hin, bei der fast keine Kristallinität auftritt. Bei näherer Betrachtung der Signalform ist eine Asymmetrie und Verbreiterung des Signals in Richtung des Tieffeldes zu erkennen. Wie in früheren Arbeiten gezeigt,[114],[112],[115] weist die Asymmetrie in Richtung des Tieffeldes mit geringem Anteil an zusätzlicher Fluor-Spezies auf eine Störung der chemischen Umgebung der Fluoratome hin, die wiederum auf eine mögliche partielle Sauerstoffkoordination am Metallzentrum schließen lässt. Diese Signalform ist für alle bisher untersuchten, aus transparenten Solen erhaltenen Xerogele charakteristisch und deutet auf die Bildung von nanoskaligen SrF_2 -Partikeln mit einer partiellen Sauerstoffkoordination am Metallzentrum hin, was auf koordinativ ungesättigte Partikeloberflächen und hoch gestörte Strukturen verweist.

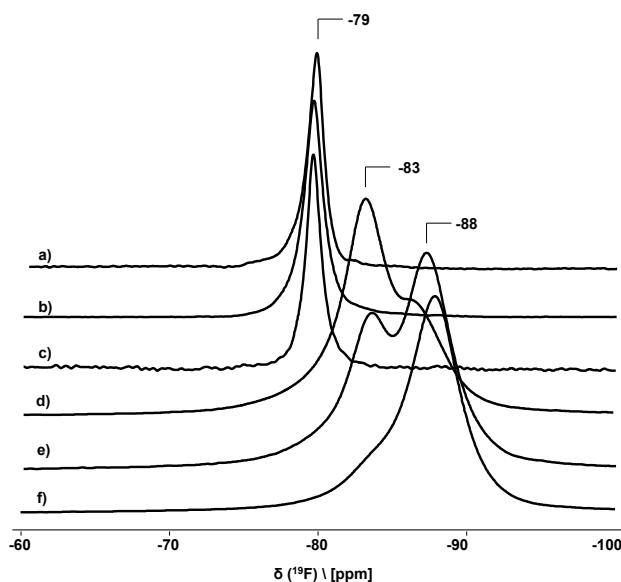


Abbildung 15.: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der Xerogele der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}}=25$ kHz.

Beim Vergleich der XRD- und ^{19}F -MAS-NMR-Experimente ist deutlich zu erkennen, dass eine fluorhaltige kristalline Spezies als Zwischenstufe im Reaktionsmechanismus der Sol-Gel-Synthese von SrF_2 gebildet wird. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Präkursors $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ liegt dieser im Lösungsmittelsystem HOAc/EtOH suspendiert vor. Verbindungen mit einem Fluorierungsgrad von bis zu 0.9 eq HF liegen ebenfalls als trübe Suspensionen vor, welche immer noch den Präkursor enthalten, aber zusätzlich auch weitere kristalline Spezies. Das Vorhandensein

dieser kann anhand der Detektion von schmalen Reflexen im XRD nachgewiesen werden, die weder dem Präkursor noch dem Produkt SrF_2 zugeordnet werden können. ^{19}F -MAS-NMR weist zudem auf das Vorhandensein eines fluorhaltigen Intermediates hin. Bei Zugabe von 1.0 und 1.1 eq HF wird die Bildung von nahezu transparenten, leicht opaken Lösungen beobachtet, die allerdings nach wenigen Stunden gelieren und im Anschluss sedimentieren. Parallel wird im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum eine kristalline fluorhaltige Spezies detektiert ($\delta = -79$ ppm). Da im Diffraktogramm keine weiteren Reflexe, weder die des $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ noch die des SrF_2 , beobachtet werden, kann angenommen werden, dass $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ bei einem Verhältnis von ca. $\text{Sr}:\text{F}=1:1$ nahezu vollständig zu der bisher unbekannten kristallinen fluorhaltigen Phase reagiert und diese Phase als Hauptfluorierungsprodukt vorliegt. Die anteilige Bildung von SrF_2 -Partikeln wird bei diesem $\text{Sr}:\text{F}$ -Verhältnis nicht beobachtet. Bei weiterer Zugabe von HF bilden sich transparente Sole, was auf das Vorhandensein von nanoskaligen Partikeln schließen lässt. Ab einem $\text{Sr}:\text{F}$ -Verhältnis von 1:1.3 werden erwartungsgemäß die Reflexe des SrF_2 beobachtet, deren Breite und geringe Intensität auf die Bildung von *nano*- SrF_2 schließen lassen. Im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum weisen die Verbindungen sehr breite Signale mit einer Asymmetrie und deutlich ausgeprägten Schulter ($\delta = -83$ ppm) auf, was auf das Vorhandensein hoch ungeordneter Verbindungen mit einem geringen Grad an Kristallinität schließen lässt, in deren zweiter Koordinationssphäre eine partielle Sauerstoffkoordination angenommen wird. Erwartungsgemäß ist diese Schulter bei -83 ppm bei Verbindungen mit einem geringeren Fluorierungsgrad deutlich ausgeprägter als bei höher fluorierten Produkten.

Bei einer genauen Betrachtung der Diffraktogramme der Verbindungen mit Fluorierungsgraden unter 0.7 eq HF können einige kristalline Phasen nachgewiesen werden (Abbildung 16). Neben dem Präkursor $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und der unbekannten fluorhaltigen Verbindung ($\delta = -79$ ppm) werden weitere Reflexe bislang unbekannter Verbindungen beobachtet. Beim Vergleich der Diffraktogramme mit ^{19}F -MAS-Spektren kann geschlussfolgert werden, dass diese Verbindungen kein Fluor enthalten, da die Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -79$ ppm als alleiniges Fluorierungsprodukt bei Fluorierungsgraden von 1.0 eq HF und kleiner angesehen werden kann. Demnach muss es sich um fluorfreie kristalline Spezies handeln, die neben der fluorhaltigen Phase bei kleinen Fluorierungsgraden als kristalline Zwischenprodukte in der Sol-Gel-Synthese des SrF_2 , ausgehend vom $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, gebildet werden.

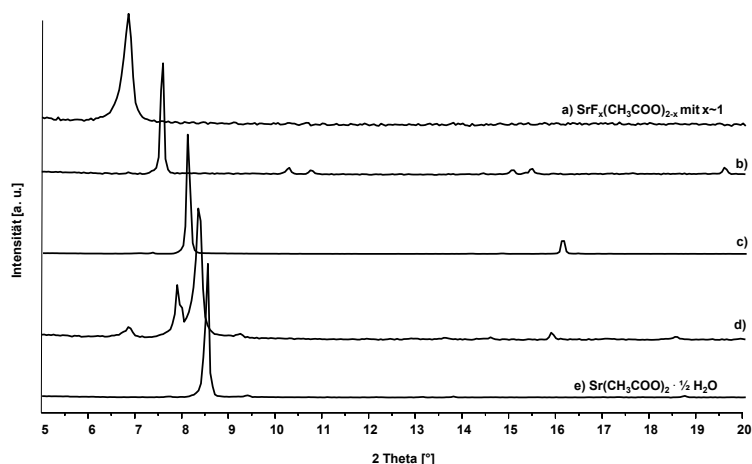


Abbildung 16.: Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) dem Xerogel der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x \sim 1$ und (e) dem Präkursor $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ sowie bislang unbekannten Verbindungen (b) bis (d).

Im Rahmen der Arbeit konnte eine solche Verbindung als Einkristall isoliert und kristallographisch untersucht werden. Es handelt sich dabei um eine bis dahin unbekannte Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (**1**). Diese kristallisiert in Form von farblosen Kristallen in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit den folgenden Gitterparametern: $a=7.0772(4) \text{ \AA}$, $b=9.1225(6) \text{ \AA}$, $c=12.1763(8) \text{ \AA}$, $\alpha=106.319(5)^\circ$, $\beta=94.140(5)^\circ$, $\gamma=95.760(5)^\circ$, $V=746.48(8) \text{ \AA}^3$, $Z=2$ (siehe Abbildung 17). Das Strontiumatom ist von 9 Sauerstoffatomen der drei unterschiedlichen Liganden umgeben. An jedem der Strontiumatome sind ein bidentat gebundener Acetatligand, ein monodentates Essigsäuremolekül und zwei monodentat gebundene Wassermoleküle koordiniert. Zudem befindet sich an jedem der Strontiumatome ein bidentater Acetatligand, welcher zwei weitere Strontiumatome zu einer Kettenstruktur entlang der kristallographischen a -Achse verbrückt, so dass Strontium eine neunfache Koordination erreicht. Die Sr-O-Bindungslängen betragen zwischen 2.5483 und 2.8015 \AA . Ein Essigsäuremolekül ist als freies Solvat intramolekular über Wasserstoffbrückenbindungen ($d=2.6541(2) \text{ \AA}$) gebunden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Essigsäuresolvat des Strontiumacetats folgender Zusammensetzung: $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (**1**). Diesem Essigsäuresolvat des Strontiumacetats kann das Diffraktogramm aus Abbildung 16b zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, dass mindestens zwei weitere kristalline Phasen existieren müssen, von denen bislang keine röntgenographische Strukturaufklärung vorliegt. Es ist aber anzunehmen, dass es sich bei diesen Verbindungen ebenfalls um verschiedene Solvate bzw. Hydrate des Strontiumacetats handelt, wobei als Solvatmoleküle neben Essigsäure auch Ethanol und Wasser in Frage kommen. Vergleichbare strukturelle Befunde existieren bereits für verschiedene Lösungsmittelsolvate und Hydrate des Magnesiumacetats.[116]

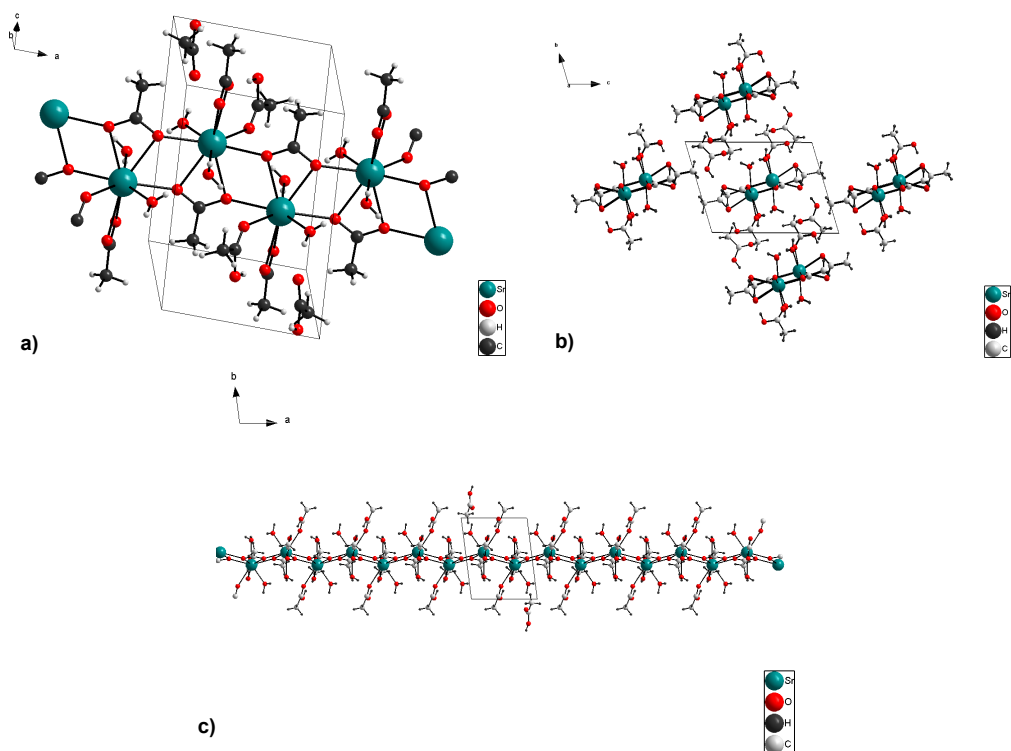


Abbildung 17.: a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1 zur Veranschaulichung der Koordination des Strontiums und des Aufbaus der Kettenstruktur, b) Kristallpackung in 1, die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet, c) die Anordnung der Kettenstruktur entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die vollständige röntgenographische Strukturaufklärung der fluorhaltigen kristallinen Probe, die als Produkt der Fluorierung von $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ mit 1 Äquivalent HF erhalten wird, ist aufgrund fehlender Einkristalle bislang nicht gelungen. Im Folgenden wird mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden jedoch ein Strukturvorschlag entwickelt und diskutiert.

Wie bereits gezeigt, gibt die fluorhaltige Verbindung im Diffraktogramm schmale und intensive Reflexe, was auf einen hohen Kristallinitätsgrad deutet. Die Ausbildung des sehr intensiven Reflexes bei einem Winkel von 6.8° lässt auf eine offene Struktur schließen. Im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum wird dieser Verbindung ein schmales Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -79$ ppm zugeordnet. Die gute Kristallinität dieser Verbindung kann zum einen anhand der kleinen Linienbreite von ca. 450 Hz belegt werden. Zum anderen wurden T_1 -Tests durchgeführt, um das Spin-Gitter-Relaxationsverhalten der Verbindung zu untersuchen (siehe Anhang, Abbildung A3). Die langsame Relaxation ($D_1 = 240$ s) lässt auf einen hohen Grad an kristalliner Ordnung der Verbindung schließen. Die mittels C,H,N-Elementaranalyse experimentell ermittelten Werte für Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte (siehe Tabelle 2) verweisen zunächst auf eine Verbindung der folgenden Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in der das Sr-zu-F-Verhältnis bei ca. 1:1 liegt. Der

Wasseranteil, sollte einer vorhanden sein, kann anhand der Ergebnisse der Elementaranalyse auf $y \sim 0.5$ geschätzt werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse.

		C [Gew.-%]	H [Gew.-%]
SrF(CH₃COO) · y H₂O, unbehandelt	Calc.	13.7	2.2
	Exp.	13.8	1.8
Bei 400 °C getempert	Exp.	11.5	1.3

In Ergänzung zu der ¹⁹F-MAS-NMR-Spektroskopie wurden ¹H-MAS-NMR-Spektren aufgenommen und unter Verwendung der Kreuzpolarisation (*cross polarization*, CP) ¹H-¹³C CP Experimente zur vollständigen Charakterisierung der Verbindung herangezogen. In Abbildung 18 sind die entsprechenden Spektren abgebildet. Das ¹H-Spektrum der Verbindung der Zusammensetzung SrF_x(CH₃COO)_{2-x} mit x=0.3 weist ein Signal der Acetatgruppen bei 1.9 ppm auf. Dieses zeigt bei genauer Betrachtung eine Schulter bei 5.4 ppm. Zudem werden im Spektrum weitere Signale bei 11.5 und 15.4 ppm beobachtet. Beim Vergleich der Strontiumacetat-Strukturen, welche bei kleinen Fluorierungsgraden mittels XRD detektiert werden, stellt man fest, dass 3 gänzlich unterschiedliche Koordinationsarten der Acetatgruppe vorliegen. In der literaturbekannten Struktur des Sr(CH₃COO)₂ · ½ H₂O sind alle Acetatliganden bidentat zu weiteren Sr-Atomen verbrückt. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Struktur der Verbindung **1** weist dagegen neben bidentat verbrückenden Acetatliganden und bidentat koordinierten Acetatliganden ohne Verbrückung auch ein Essigsäuremolekül, welches monodentat gebunden, und eins, welches als freies Solvat über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist, auf. Zudem besitzt diese Struktur Wassermoleküle als einzähnige Liganden. Während die Tieffeldsignale (15.4 und 11.5 ppm) stark verbrückenden Protonen ($\delta=15.4$ ppm) und dem Proton des freien Essigsäuresolvatmoleküls ($\delta=11.5$ ppm) zugeordnet werden können, kann die leicht ins Tieffeld verschobene Schulter ($\delta= 5.4$ ppm) des Hauptsignals dem einzähnig koordinierten Wassermolekül der Verbindung **1** zugeordnet werden. Bei genauer Betrachtung des Hauptsignals der Acetatgruppen bei 1.9 ppm lässt sich feststellen, dass sich zwei weitere Signale als Schulter des Hauptsignals bei 1.2 ppm und 0.7 ppm detektieren lassen. Diese Beobachtung kann mit dem Vorhandensein unterschiedlich verbrückender bidentater Acetatliganden in beiden Strukturen des Strontiumacetats erklärt werden.[113]

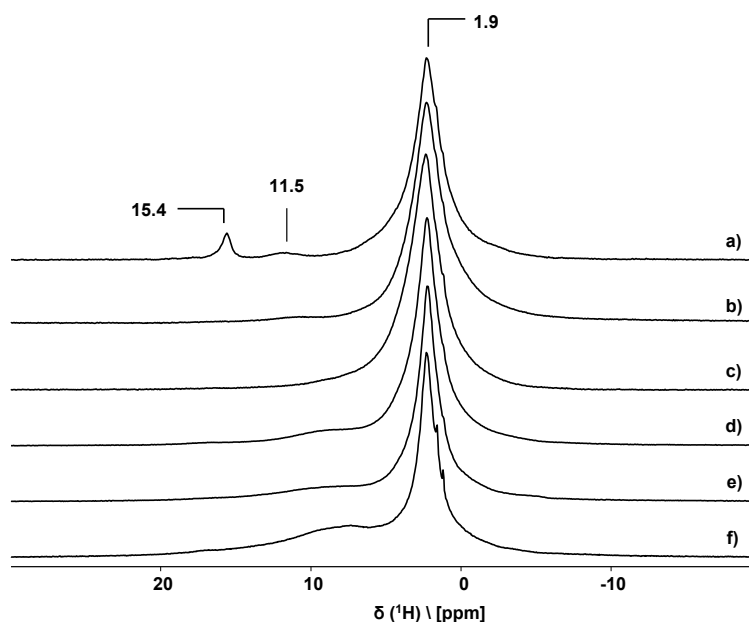


Abbildung 18.: ^1H -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 25$ kHz.

Abbildung 19 zeigt die dazugehörigen ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x=0.1$ - 2.0 und im Vergleich dazu sind in Abbildung 20 die Spektren des Präkursors und der Verbindung **1** dargestellt. In der Struktur der Verbindung **1** liegen vier verschiedene Acetatoliganden bzw. zwei Acetatoliganden und zwei Essigsäuremoleküle vor. Ein Acetatoligand ist bidentat am Strontium koordiniert und verbrückt zwei weitere Sr-Atome zu einer Kettenstruktur. Ein Acetatoligand ist ebenfalls bidentat am Strontium koordiniert, allerdings ohne Verbrückung. Ein Essigsäuremolekül ist monodentat am Strontium gebunden und ein weiteres Essigsäuremolekül liegt als freies Solvat über Wasserstoffbrücken gebunden vor. Demnach sollten im ^{13}C -Spektrum vier Signale für die Carbonylgruppen beobachtet werden. Dies ist auch der Fall: Es werden vier Signale zwischen 183-174 ppm beobachtet. Die Zuordnung der Signale der verschiedenen Liganden erfolgt von links nach rechts entsprechend der oben beschriebenen Reihenfolge, da der Carbonylkohlenstoff mehr entschirmt wird, je mehr Elektronendichte durch Koordination aus dem π -System abgezogen wird. Für die Methylgruppen können 5 Maxima beobachtet werden, wobei eine Überlappung einiger Signale stattfindet, so dass insgesamt 8 Signale zwischen 27 und 22 ppm zu erkennen sind. Da die trikline Kristallstruktur der Verbindung **1** zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle enthält, können theoretisch acht ^{13}C -Signale für die Methylgruppen vier verschieden koordinierter Acetatoliganden bzw. Essigsäuremoleküle vorhanden sein. Der hohe Kristallinitätsgrad der Verbindung **1** reicht demnach aus, um die Signale gut aufgelöst darzustellen. Die Struktur des Präkursors $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ weist ebenfalls vier verschiedene Acetatoliganden auf. Zwei davon

sind bidentat über ein Sr-Atom verbrückt, ein Acetatligand ist bidentat über zwei Sr-Atome verbrückt und eins ist bidentat über drei weitere Sr-Atome verbrückt. Auch hier müssen im Spektrum vier Signale zu sehen sein. Das Signal für die Carbonylgruppe ($\delta=183$ ppm) ist leicht verbreitert und zeigt eine Asymmetrie in Richtung des Hochfeldes, so dass angenommen werden kann, dass die Signale für die Carbonylgruppen übereinander liegen und nicht aufgelöst sind. Bei den Methylgruppen können mit Sicherheit 3 Maxima bei 24-26 ppm detektiert werden, wobei das Maximum bei 24 ppm wahrscheinlich aus zwei Signalen besteht. Der Vergleich und die Zuordnung der ^1H - und ^1H - ^{13}C CP-MAS-NMR-Spektren liefert eine gute Übereinstimmung mit den strukturellen Merkmalen der röntgenographisch untersuchten Kristallstrukturen der beiden verschiedenen Acetate des Strontiums. Dies bildet eine Basis für die Strukturaufklärung der bislang unbekannten fluorhaltigen Verbindung. Auf Grundlage der oben diskutierten Zuordnungen der Signale und bei Vergleich mit dem ^1H -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x=0.3$ ist deutlich zu erkennen, dass sowohl der Präkursor Strontiumacetat-Hemihydrat als auch das Essigsäuresolvat des Strontiumacetats **1** im Xerogel vorhanden sein müssen. Die aus den ^1H - ^{13}C CP-MAS-NMR-Spektren ermittelten Linienbreiten der Signale für die Methylgruppen bei ca. 45 Hz und für die Carbonylgruppe bei ca. 60 Hz lassen auf sehr gut kristalline Verbindungen schließen.

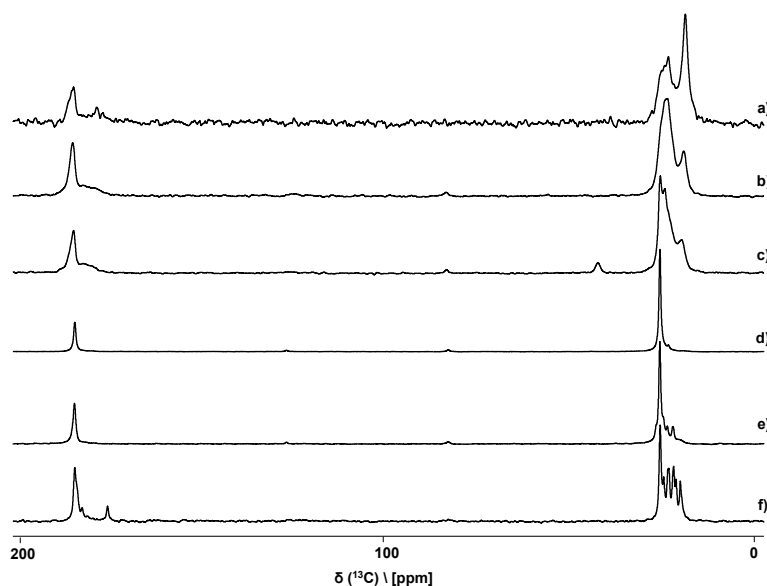


Abbildung 19.: ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektren der Xerogele der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}}=10$ kHz.

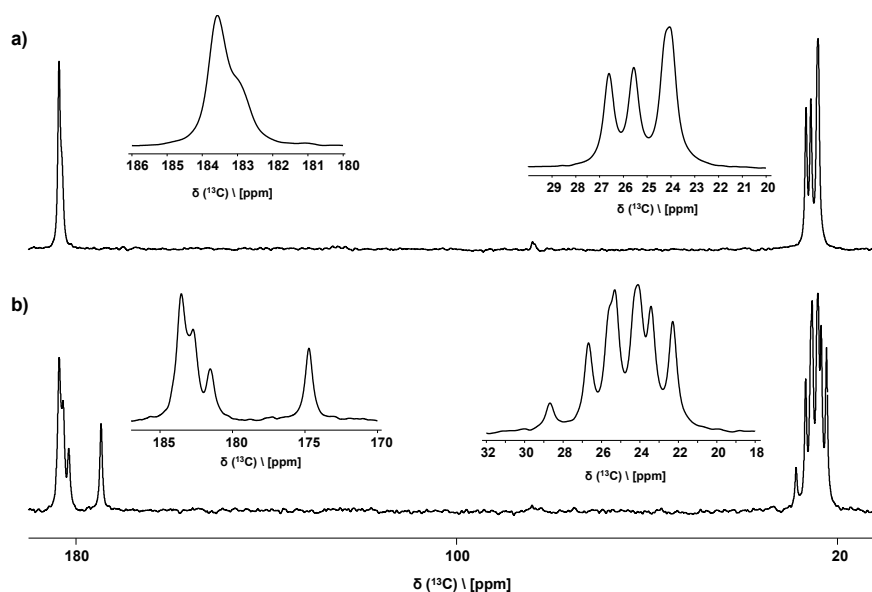


Abbildung 20.: ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektren des Präkursors $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (a) und der Verbindung 1 (b), aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$.

Bei weiterer Fluorierung (0.7 eq HF) ändert sich im ^1H -MAS-NMR-Spektrum die Lage und Asymmetrie des Hauptsignals bei 1.9 ppm nicht. Allerdings können weder Signale für die einzähnigen Wassermoleküle noch für die monodentaten Essigsäuremoleküle detektiert werden. Gleichzeitig steigt im ^1H - ^{13}C CP-MAS-NMR-Spektrum die Intensität für das Signal der Carbonylgruppe bei 183 ppm und für die Methylgruppe bei 27 ppm. Weitere Signale nehmen stark in der Intensität ab bzw. sind nicht mehr vorhanden, was auf eine Phasenumwandlung mit Zunahme des Fluorierungsgrades deutet. Parallel nehmen im Diffraktogramm die Reflexe der Strontiumacetatphasen ab und die Reflexe der unbekannten fluorhaltigen Verbindung nehmen an Intensität zu. Das ^1H - ^{13}C CP-MAS-NMR-Spektrum der unbekannten fluorhaltigen Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x=1.0$ weist nur ein sehr schmales Tieffeldsignal (Linienbreite ca. 60 Hz) für die Carbonylgruppe ($\delta=183 \text{ ppm}$) und ein Hauptsignal bei 27 ppm auf, welches eine leichte Schulter bei 25 ppm zeigt. Die ebenfalls kleine Linienbreite von ca. 60 Hz lässt auf eine sehr gut kristalline Verbindung schließen. Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum zeigt diese Verbindung ein Hauptsignal bei $\delta=1.9$, welches eine leichte Schulter bei 0.7 ppm hat, was auf das Vorhandensein isolierter, d.h. unverbrückter OH-Gruppen schließen lässt. Zudem wird ein sehr breites Signal bei ca. 8.3 ppm beobachtet, das stärker verbrückten Protonen zugeordnet wird.[114] Um eine Information bezüglich der Koordination des Fluors zu erhalten, wurde ein ^{19}F - ^{13}C CP-MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 21). Dieses unterscheidet sich vom ^1H - ^{13}C CP-MAS-NMR-Spektrum bezüglich der Signallage nicht. Auch hier werden zwei Signale für den ^{13}C -Kohlenstoff der Carbonylgruppe bei 183 ppm und für die Methylgruppe bei 26 ppm beobachtet. Dies deutet auf die Koordination des Fluors am Metallzentrum und nicht an den Acetatliganden hin.

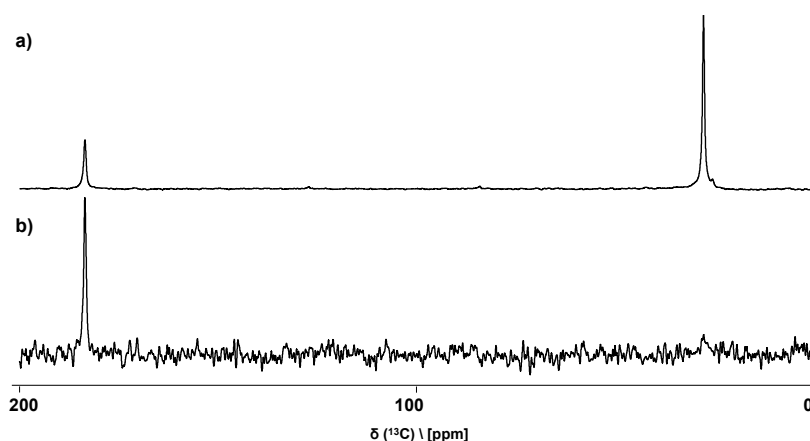


Abbildung 21.: a) ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektrum und b) ^{19}F - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektrum der Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x \sim 1$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz.

Bei höheren Fluorierungsgraden ab 1.3 eq HF weisen die Xerogele eine starke Linienverbreiterung und starke Asymmetrien der Signale auf. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus der Röntgenpulverdiffraktometrie, die zeigen, dass bei Xerogelen ab einem Fluorierungsgrad von 1.3 eq HF die Bildung von nanoskaligen Partikeln beobachtet wird, die nur einen geringen Grad an kristalliner Ordnung aufweisen. Aus ^{19}F -MAS-Spektren ist zudem bekannt, dass eine partielle Sauerstoffkoordination am Metallzentrum zugegen sein muss. Bei unterstöchiometrischen Fluorierungsprodukten kann dies durch die nicht umgesetzten Acetatgruppen erklärt werden. Bei der stöchiometrisch fluorierten Verbindung kann eine stärkere Anbindung des Lösungsmittels an die Partikeloberfläche Ursache sein oder ebenfalls nicht umgesetzte organische Gruppen als Ergebnis einer vergleichsweise langsamen Fluorolyse.[114],[112]

Beim Vergleich aller bis dahin erworbenen Erkenntnisse kann festgehalten werden, dass das bei einem Fluorierungsgrad von 1 eq HF erhaltene Produkt in Form einer gut kristallinen fluorhaltigen Phase mit einer angenommenen Zusammensetzung von $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ mit $x \sim 1$ und $y \sim 0.5$ vorliegt. Die MAS-NMR liefert Hinweise auf das Vorhandensein von Acetatgruppen unterschiedlichen Verbrückungsgrades sowie auf sowohl unverbrückte als auch stärker verbrückende OH-Gruppen. Entsprechend den CP-Experimenten erfolgt die Koordination des Fluors in der Struktur am Strontium und nicht an Acetatliganden. Eindeutige und verlässliche Aussagen über das Vorhandensein verschiedener Wasserspezies wie Solvatmoleküle oder koordinierende Wassermoleküle, sofern diese denn vorhanden, sind auf Grundlage spektroskopischer Untersuchungen nicht möglich.

Das besondere Verhalten der Proben mit einem Anteil an HF von 1.0 und 1.1 eq, nämlich der Erhalt einer zunächst fast transparenten Lösung und anschließender zeitiger Gelierung, legt den Verdacht nahe, dass es sich hierbei um einen Solzustand und nicht um eine Lösung handelt. Um das zu

überprüfen und um den Gelierungszeitpunkt zu verzögern, wurden von einer sehr niedrig konzentrierten Probe ($c=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 6 Monate alt) DLS-Messungen angefertigt. Die intensitätsgewichteten und volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 22 dargestellt. Es können zwei Größenklassen von Partikelgrößen detektiert werden. Die Maxima liegen bei 10 und 50 nm. Demnach handelt es sich tatsächlich um ein Sol und keine Lösung, was auch die Gelierungstendenz erklärt.

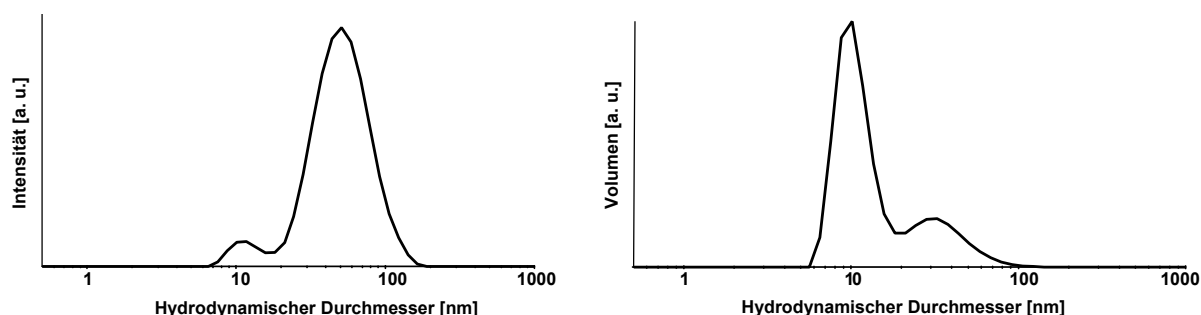


Abbildung 22.: Die intensitätsgewichtete (links) und volumengewichtete (rechts) Partikelgrößenverteilungen eines 0.05 M Sols.

In Ergänzung wurde von diesem Sol ein ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, um Informationen über die chemische Struktur der Partikel zu erhalten. Das Spektrum des 6 Monate alten 0.05 M Sols ist in Abbildung 23a dargestellt. Im Spektrum sind zwei Signale zu erkennen. Das bei -176 ppm detektierte schmale Signal mit einer Linienbreite von ca. 330 Hz kann adsorbiertem HF zugeordnet werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -89 ppm kann SrF_2 in der kubischen Fluoritstruktur zugeordnet werden. Die Linienbreite beträgt ca. 1 kHz. Das Signal, welches der unbekannten fluorhaltigen kristallinen Verbindung zugeordnet wird ($\delta=-79 \text{ ppm}$), wird hingegen nicht beobachtet. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass innerhalb der 6 Monate nach HF-Zugabe eine langsame Umstrukturierung dieser kristallinen Verbindung zu SrF_2 im Solzustand erfolgte. Um dies zu überprüfen wurde ein ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektrum eines 3 Tage alten ebenfalls 0.05 M Sols aufgenommen (Abbildung 23b). In diesem Spektrum werden zwei sehr schmale Signale beobachtet. Zum einen das Signal für adsorbierten HF bei -176 ppm, zum anderen ein Signal bei -164 ppm, welches bislang keiner Spezies zugeordnet werden kann. Anhand der Linienbreite von ca. 300 Hz kann allerdings auf eine adsorbierte HF-Spezies geschlossen werden. Aus Referenzmessungen ist bekannt, dass nicht umgesetzter Fluorwasserstoff an Partikeloberflächen adsorbiert und je nach Lösungsmittelsystem charakteristische Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum aufweist. Das Signal bei -176 ppm kann demnach einer adsorbierten HF_{EtOH} -Spezies zugeordnet werden. Nominell wurde eine HF_{EtOH} -Lösung eingesetzt, da aber die Fluorolyse nach 3 Tagen nicht abgeschlossen ist und das Sol eine niedrige dynamische Viskosität von 1.093 mPa·s aufweist, was eine gewisse Mobilität der

Spezies erlaubt, können verschiedene Adsorptionspositionen eingenommen werden, die eine Verschiebung des Signals bewirken können. Beim Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren eines recht frisch hergestellten Sols und eines 6 Monate alten Sols kann festgehalten werden, dass die Fluorolyse selbst nach 6 Monaten nicht vollständig abgeschlossen ist, da das Signal für adsorbierten HF immer noch vorhanden ist. Im Laufe der Zeit bilden sich zu einem gewissen Anteil SrF_2 -Partikel aus, ohne dass eine Eintrübung und Agglomeration des Sols zu beobachten ist. Dies kann aber auch an der sehr kleinen Konzentration des gemessenen Sols liegen ($c=0.05\text{ M}$). Wie oben beschrieben, geliert das 0.2 M Sol bereits nach wenigen Stunden. Allerdings kann zu keinem Zeitpunkt die kristalline fluorhaltige Phase detektiert werden, was zu der Aussage führt, dass diese im Sol nicht vorliegt.

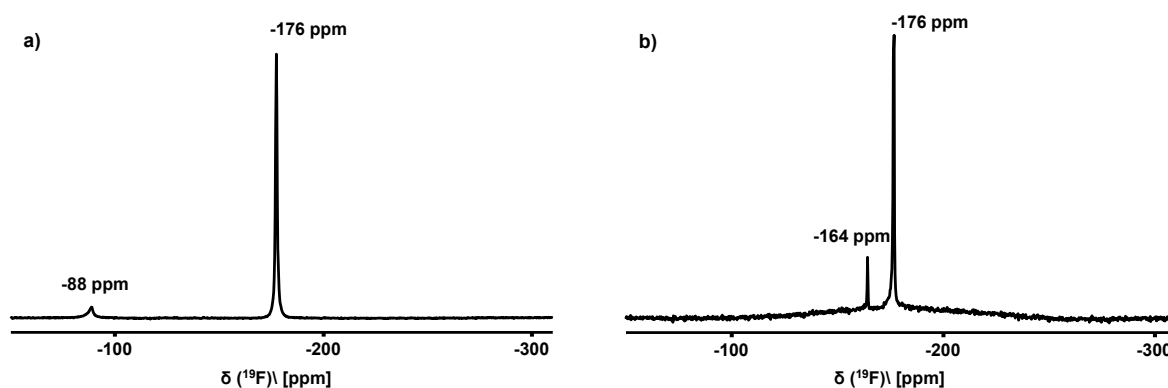


Abbildung 23.: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektren statischer Messungen des 0.05 M Sols nach Zugabe von 1 Äquivalent HF_{EtOH} aufgenommen nach a) 6 Monaten und b) 3 Tagen.

Die jeweils aus dem 3 Tage und 6 Monate alten 0.05 M Solen erhaltenen Xerogele weisen im Diffraktogramm eindeutig die Bildung einer gut kristallinen Phase auf, die der fluorhaltigen Phase bei $\delta=-79\text{ ppm}$ im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 15) zugeordnet wird. Die Diffraktogramme (siehe Anhang, Abbildung A4) sind deckungsgleich, ein Unterschied im Beugungsmuster der unterschiedlich alten Proben bezüglich der Reflexlage, Intensität sowie Reflexbreite ist nicht zu erkennen. Auch kann die Bildung von weiteren kristallinen bzw. nanokristallinen Phasen nicht beobachtet werden. Da die kristalline fluorhaltige Verbindung mittels Festkörper-NMR im Sol nicht nachweisbar ist, dafür aber im Xerogel, scheint sie demnach erst beim Trocknungsprozess zu entstehen. In Xerogelform ist diese Verbindung über Monate luftstabil. Weder im Diffraktogramm noch im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum sind Änderungen zu erkennen. Die Thermische Analyse der Verbindung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x} \cdot y\text{ H}_2\text{O}$ zeigt, dass diese Verbindung ab ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ einer thermischen Zersetzung unterliegt. Abbildung 24 zeigt die dazugehörige DTA/TG-Aufnahme. Die Zersetzung findet in einem Temperaturbereich zwischen $400\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ statt und geht mit einem exothermen Effekt einher. Dabei werden die Massen $m/z=18$ (H_2O) und $m/z=44$ (CO_2) detektiert, die bei der thermischen Zersetzung der nicht umgesetzten Acetatgruppe zum Carbonat entstehen. Nach thermischer

Behandlung der Verbindung bei 800 °C können mittels Röntgenpulverdiffraktometrie SrF_2 sowie das Zersetzungsprodukt SrCO_3 nachgewiesen werden.

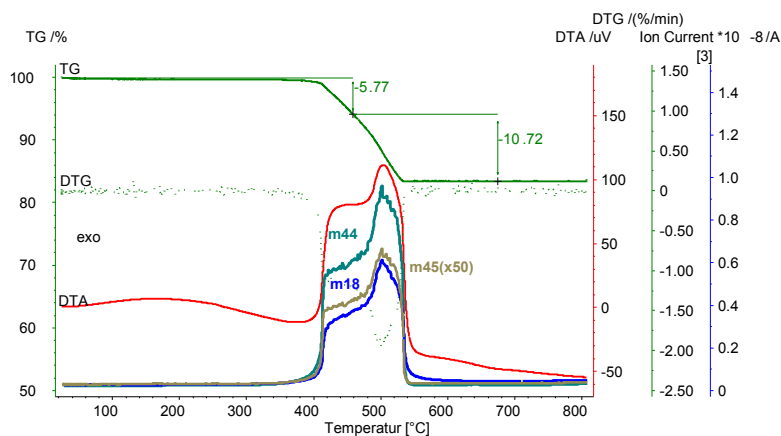


Abbildung 24.: DTA/TG-Aufnahme der Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ ($x \sim 1$) mit den Einzelionenströmen für $m/z=18$ (H_2O), $m/z=44$ (CO_2) und $m/z=45$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$).

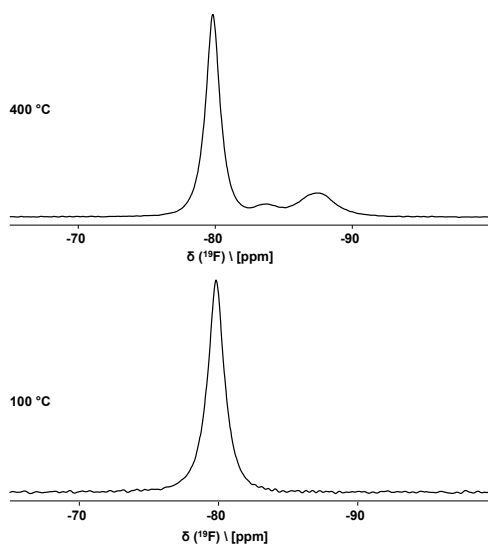


Abbildung 25.: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der bei 400 °C und 100 °C getemperten Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x \sim 1$, gemessen bei $\nu_{\text{rot}} = 25$ kHz.

Auch im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum der bei 400 °C behandelten Probe (Abbildung 25) wird die Ausbildung von SrF_2 durch das Signal bei -88 ppm detektiert. Gleichzeitig zeigt die C,H,N-Elementaranalyse der bei 400 °C behandelten Probe (Tabelle 2) eine Abnahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, was auf die einsetzende thermische Zersetzung der Acetatgruppe deutet. Aufgrund dieser begrenzten thermischen Stabilität sind Sublimationsversuche zum Erhalt von Einkristallen erschwert. Zudem sind Kristallisationsversuche aus dem Solzustand bzw. aufgrund

erhöhter Gelierungstendenz dieser gehemmt. Desweiteren befindet sich, wie mit Hilfe der Festkörper-NMR gezeigt, nicht umgesetztes adsorbiertes HF im Sol, was eine Erklärung dafür liefert, warum bei Kristallisationsversuchen aus dem Solzustand im Glasgefäß ein Strontium-Hexafluorosilikat-Monohydrat erhalten wird. Dieses kristallisiert in Form weißer Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $C12/c1$ (15) mit den folgenden Gitterparametern: $a=4.8838(7)$ Å, $b=10.2992(11)$ Å, $c=9.7686(15)$ Å, $\beta=95.137(12)^\circ$, $V= 489.38(12)$ Å³, $Z=2$. Das Strontiumatom ist insgesamt von 6 Fluoratomen der sechs $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Einheiten mit Sr-F-Bindungslängen von 2.4255(2) Å bis 2.5348(3) Å und zwei μ -verbrückenden Wassermolekülen (Sr-O 2.6677(3) Å, Sr-O-Sr 132.5 °) koordiniert, wodurch es eine achtfache Koordination besitzt. Diese Sr-(μ -H₂O)-Sr-Stränge, die durch Hexafluorosilikatanionen verbunden sind, sind zu einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur aus Schichten aufgebaut (Abbildung 26). Literaturbekannt ist eine über zwei μ -verbrückende Wassermoleküle dreidimensionale Struktur des Strontium-Hexafluorosilikat-Dihydrats und des entsprechenden Calcium-Analoga.[117] Bei Kristallisationsversuchen im Glasgefäß wird allerdings, aufgrund von vorhandenem und nicht umgesetztem Fluorwasserstoff dessen Reaktion mit der Glaswand beobachtet, als deren Resultat das Hexafluorosilikat-Monohydrat des Strontiums erhalten wird.

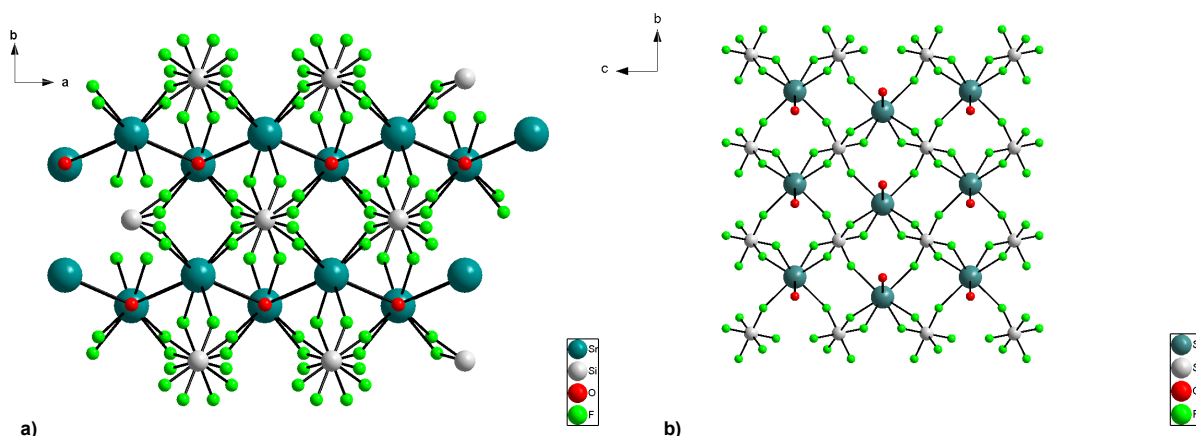


Abbildung 26.: Darstellung der Packung des $\text{SrSiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a) entlang der (001)-Blickrichtung und b) entlang der (100)-Blickrichtung. Die Wasserstoffe sind nicht eingezeichnet.

Desweiteren wurde untersucht, ob von dieser bislang unbekannten fluorhaltigen Verbindung, die als Produkt bei der Umsetzung des Strontiumacetat-Hemihydrats mit 1 Äquivalent HF erhalten wird, entsprechende Calcium- und Barium-Analoga isomorph existieren und diese eventuell einfacher zu kristallisieren sind. Hierzu wurde die Synthese angepasst, indem die kommerziell erhältlichen Präkursoren, Calciumacetat-Dihydrat und Bariumacetat, mit jeweils 1 Äquivalent HF_{EtOH} im HOAC/EtOH-Lösungsmittelgemisch (1:3 v/v) umgesetzt wurden. Im Diffraktogramm der erhaltenen

Xerogele (Abbildung 27) können für die Barium-Verbindung deutlich schmale intensive Reflexe beobachtet werden. Auffällig ist der charakteristische intensive Reflex bei 6.9° wie er gleichermaßen im Diffraktogramm der kristallinen Strontium-Verbindung beobachtet wird. Die Calcium-Verbindung weist im Diffraktogramm keine Reflexe auf, es können lediglich sehr breite Banden beobachtet werden, deren Lage auf die Bildung von CaF_2 in der kubischen Struktur schließen lässt. Aufgrund des Fehlens jeglicher Reflexe im Diffraktogramm kann geschlussfolgert werden, dass bei der Umsetzung des Calcium-Präkursors mit 1 eq HF keine kristallinen Phasen gebildet werden.

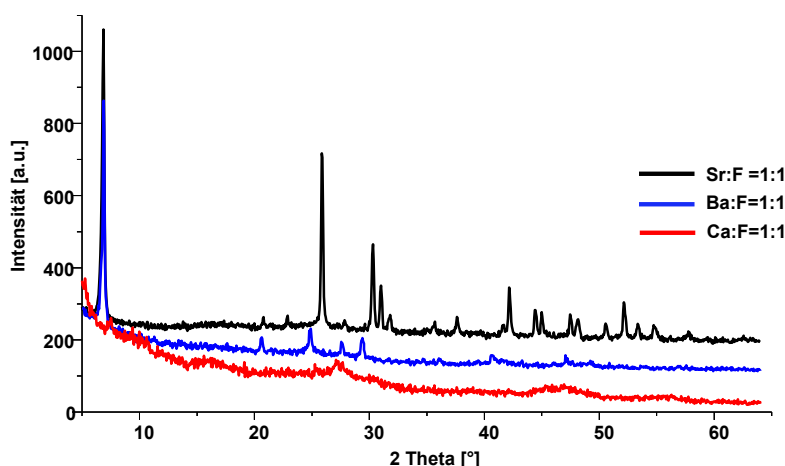


Abbildung 27.: Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Calcium- und Barium-Verbindung nach Umsetzung des jeweiligen Acetats mit 1 Äquivalent HF_{EtOH} .

Weiterhin wurden die erhaltenen Verbindungen mittels ^{19}F -MAS-NMR untersucht und die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 28 dargestellt. Das reine Bariumfluorid BaF_2 liefert im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -14$ ppm, was den Fluoridionen in der kubischen Fluoritstruktur zugeordnet wird. In diesem Fall wird ein schmales Signal mit einer Linienbreite von ca. 580 Hz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -8$ ppm beobachtet. Dieses ist gegenüber dem BaF_2 ebenfalls tieffeldverschoben (vgl. Strontium-Verbindung, Abbildung 15), was auf die Bildung einer gleichermaßen gut kristallinen fluorhaltigen Barium-Verbindung bei einem ungefähren Verhältnis von $\text{Ba:F} = 1:1$ schließen lässt. Das Spektrum der Calcium-Verbindung weist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -104$ ppm mit einer Schulter bei $\delta = -108$ ppm auf. Beim Vergleich mit dem ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum des CaF_2 -Xerogels, erhalten über die Sol-Gel-Route, ist zu erkennen, dass sich bei unterstöchiometrischer Fluorierung die Signalintensitäten, nicht aber die Signalpositionen ändern. Bei der stöchiometrisch fluorierten Verbindung zum CaF_2 besitzt das Hauptsignal bei -108 ppm, welches den Fluoridionen in der CaF_2 -Struktur zuzuordnen ist, eine Schulter bei -104 ppm, was auf einen partiellen Sauerstoffanteil in der zweiten Koordinationssphäre zurückzuführen ist. Bei entsprechend kleineren Fluorierungsgraden

nimmt die Intensität dieses Signals bei -104 ppm aufgrund nicht umgesetzter Acetatgruppen im Zuge der unterstöchiometrischen Fluorierung wie erwartet zu. Weitere Signale, die auf die Bildung kristalliner fluorhaltiger Phasen deuten, sind nicht zu erkennen.

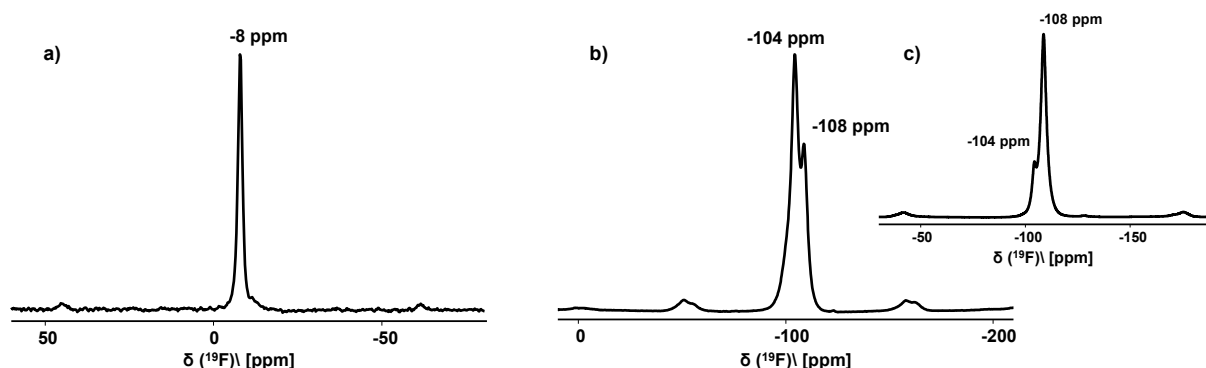


Abbildung 28.: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von: a) Barium-Verbindung mit Ba:F=1:1 und b) Calcium-Verbindung mit Ca:F=1:1, beide gemessen bei 20 kHz, c) aus der Sol-Gel-Synthese erhaltenen CaF_2 -Xerogels, gemessen bei 25 kHz.

Anhand der Diffraktogramme und NMR-Spektren kann festgehalten werden, dass Barium bei einem Ba:F-Verhältnis von ca. 1:1 ebenfalls eine gut kristalline fluorhaltige Spezies bildet, die anhand des charakteristischen Reflexes bei 6.9° als eine Art isostrukturelle Verbindung des Strontium-Analoga betrachtet werden kann. Es sei erwähnt, dass bisher keine Einkristalle von dieser Barium-Verbindung erhalten werden konnten. Calcium hingegen bildet bei kleinen Fluorierungsgraden keine kristallinen fluorhaltigen Verbindungen, da weder die Röntgenpulverdiffraktometrie noch die Festkörper-NMR Hinweise auf solche kristallinen Strukturen liefern.

3.4 Darstellung von Nanokompositen auf Basis von *nano*- SrF_2

Die Synthese und Entwicklung von Dentalkompositen, welche neben den erforderlichen Eigenschaften wie z. B. gute chemische und mechanische Stabilität und ästhetische Anforderung auch einen antikariogenen und antibakteriellen Effekt sowie eine sichere röntgenographische Diagnostik ermöglichen sollen, stellt ein zentrales Ziel dieser Arbeit dar. Zur Realisierung war es notwendig Sole höherer Konzentration bei gleichzeitiger Kompatibilität dieser zu Dimethacrylaten herzustellen. Im Verlauf der Arbeit wurden dafür folgende drei Möglichkeiten der Einbringung von SrF_2 in Dimethacrylate entwickelt und untersucht: (1) Synthese von Solen höherer Konzentration durch Variation der Syntheseparameter, (2) Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen SrF_2 -Partikel mit Phosphonsäuren und (3) Synthese von Solen höherer Konzentration direkt im Monomer.

Das Dimethacrylat Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) wurde hierfür als Modellmonomer ausgewählt. Es ist ein bifunktionelles Methacrylatmonomer, welches sehr häufig Anwendung in der Dentalmedizin, vorrangig in Kompositen, findet. Aufgrund seiner niedrigen Viskosität und relativ geringen Hydrophobie im Vergleich zu anderen Dimethacrylaten wird es häufig als Verdünner zu den Kompositen zugesetzt, um eine bessere Verarbeitung der hoch viskosen Basismonomere (z. B. Bis-GMA) zu ermöglichen.[118] Es ist allgemein bekannt, dass die Polymerisationsschrumpfung direkt vom Molekulargewicht des polymerisierbaren organischen Monomers abhängt. Das ansteigende Molekulargewicht der Monomere geht aber mit einer ansteigenden Viskosität des Kunststoffes einher. Deshalb sind Verdünner wie z.B. TEGDMA erforderlich, um eine niedrigere Viskosität zu garantieren sowie die Möglichkeit, die erforderliche Menge an anorganischem Füllkörper einzubauen.

Die Entwicklung der Synthese von SrF_2 -basierten Nanokompositen in einer PolyTEGDMA-Matrix soll im Folgenden untersucht und erläutert werden.

3.4.1 Synthese von Solen höherer Konzentration durch Variation der Syntheseparameter

Die relativ hohe und konzentrationsabhängige Gelierungstendenz der SrF_2 -Sole stellt ein Problem bei der Herstellung von Nanokompositmaterialien dar. In der Regel erfolgt die Herstellung von Nanokompositen auf Basis von nanoskaligen Metallfluoriden durch das Mischen des transparenten Sols mit dem entsprechenden Monomer, gefolgt von der Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Polymerisation des Materials. Im Idealfall soll bei jedem der durchlaufenden Schritte die Transparenz erhalten bleiben. Eine homogene Verarbeitung und Dispersion der Sole in der organischen Matrix ist umso mehr erschwert, je höher viskos das Sol ist. Da die Gelierung u.a. auf die Veresterungsreaktion zurückzuführen ist, ist das primäre Ziel der Optimierung die Entwicklung einer essigsäurefreien Synthese. Hierfür wurde zu allererst das organische Lösungsmittel variiert. Die Übersicht über den Einsatz verschiedener organischer Lösungsmittel ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Mit Essigsäure	Ohne Essigsäure
Ethanol	transparent	trüb
Methanol	transparent	trüb
THF	transparent	trüb
1-Methoxy-2-propanol	transparent	trüb
Ethylacetat	-	trüb
2-Propanol	-	trüb
1,2-Propandiol	-	trüb

3. Kapitel

Unter Verwendung von Essigsäure konnten mit einigen organischen Lösungsmitteln optisch transparente SrF_2 -Sole erhalten werden, wohingegen ohne Zusatz von Essigsäure, also nur mit dem reinen organischen Lösungsmittel, ausschließlich Trübung und Sedimentation beobachtet wurden.

Desweiteren wurde der Einsatz sowohl verschiedener als auch unterschiedlich vorbehandelter Präkursoren untersucht. Wie in Tabelle 4 zu erkennen ist, wurden das jeweils kommerziell erhältliche, das frisch gefällte und das im Vakuum getrocknete (wasserfreie) Strontiumsalz untersucht.

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Präkursoren und ihrer Vorbehandlung.

Präkursor	Vorbehandlung	Mit Essigsäure	Ohne Essigsäure
$\text{Sr}(\text{OAc})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	kommerziell	transparent	trüb
	frisch gefällt	transparent	trüb
	getrocknet	transparent	trüb
SrCO_3	kommerziell	trüb	trüb
	frisch gefällt	trüb	trüb
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	kommerziell	transparent	trüb
	frisch gefällt	-	trüb
	getrocknet	trüb	trüb

Es ist zu erkennen, dass ohne den Einsatz von Essigsäure keiner der Präkursoren klare Sole liefert. Das Strontiumacetat-Hemihydrat liefert mit Essigsäure, wie bereits bekannt, klare Sole. Der Einsatz von Strontiumhydroxid-Octahydrat als Präkursor unter Verwendung von Essigsäure führt ebenfalls zu klaren Solen, welche aber sehr viel schneller gelieren als die entsprechenden Sole aus Strontiumacetat-Hemihydrat, was auf den viel höheren Anteil an Kristallwasser zurückzuführen ist. Mit Strontiumcarbonat konnte in keinem Fall ein klares Sol erhalten werden, was auf seine sehr schlechte Löslichkeit und schlechte Reaktivität zurückzuführen ist.

Weiterhin wurde der Einsatz verschiedener Stabilisatoren untersucht, wobei die Auswahl primär nach Verfügbarkeit und Vorarbeiten bei anderen Systemen erfolgte. Eine Übersicht über die eingesetzten Stabilisatoren ist in Tabelle 5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die meisten der hier eingesetzten Stabilisatoren sowohl mit als auch ohne Essigsäure zu keinen klaren Solen führen. Dies ist hauptsächlich auf die eingeschränkte Löslichkeit dieser im Solsystem zurückzuführen.

Tabelle 5: Übersicht der eingesetzten Stabilisatoren zu einem 0.2 M SrF_2 -Sol.

Stabilisator	Zugabe [mol-%]	Mit Essigsäure	Ohne Essigsäure
PPA	10	transparent	trüb
HCOOH	100	trüb	trüb
Phthalsäure	10	trüb	trüb
Acrylsäure	als LM	-	transparent
TFA	als LM	-	transparent

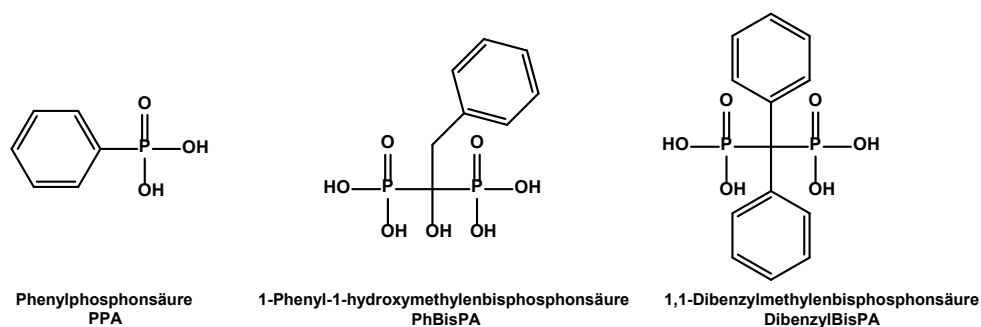
Eine Optimierung der Syntheseparameter der in Abschnitt 3.1. beschriebenen Route bezüglich der Variation des Lösungsmittels, des Präkursors und durch den Einsatz an verschiedenen Stabilisatoren, um Sole möglichst hoher Konzentration herzustellen, ohne dass diese gelieren, hat ergeben, dass Säuren, allen voran die Essigsäure, für die Herstellung transparenter SrF_2 -Sole, bei den hier aufgeführten Optimierungsversuchen, notwendig sind. Wenn aber zu einem transparenten niedrig viskosen Sol Dimethacrylat (TEGDMA oder HDDMA) gegeben wird, kann in keinem der Fälle eine Phasenseparation oder Eintrübung beobachtet werden, was auf eine gute Kompatibilität der Sole zum Dimethacrylat deutet. Allerdings kommt es bei Entfernung des organischen Lösungsmittels, wie bereits erwähnt, zur Gelierung des Systems, was für seine weitere Verarbeitung zum Kompositmaterial einen Nachteil darstellt.

Um eine bessere Kompatibilität der SrF_2 -Partikel zum Monomer zu gewährleisten, wurde daher das Konzept der Oberflächenmodifizierung angewandt.

3.4.2 Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen SrF_2 -Partikel mit Phosphonsäuren

Die Zielsetzung ist die Synthese Phosphon- und Bisphosphonsäure-modifizierter SrF_2 -Sole unter Erhaltung der Transparenz und einer niedrigen dynamischen Viskosität. Durch die Modifizierung mit organischen Gruppen sollen zum einen die Solpartikel stabilisiert werden, so dass Sole höherer Konzentration stabil vorliegen, zum anderen soll durch die Koordination organischer Gruppen in Form von Phosphonsäuren an die Partikeloberflächen die Kompatibilität der modifizierten Solpartikel zum Dimethacrylat verbessert werden. Der Einsatz von Phosphonsäuren ist in der Zahnmedizin weit verbreitet. Vor allem ist ihre Verwendung als Zusatz in Adhäsivmaterialien zur Erhöhung der Selbsthaftung der Komposite gegenüber dem Zahnhartgewebe von großem Interesse.[119] Zudem weisen sie eine sehr gute Kompatibilität zu Monomeren auf und finden deshalb in der restaurativen Zahnheilkunde häufig Anwendung.

Es wurden hierfür zwei Möglichkeiten der Modifizierung untersucht. Im ersten Fall wird zu einer trüben SrF_2 -Suspension (Konzentration: 0.2 mol L^{-1}), die durch Umsetzung des Strontiumacetat-Hemihydrats mit alkoholischer HF im Ethanol erhalten worden ist, die entsprechende Menge an Phosphonsäure zugegeben. Die eingesetzten Phosphonsäuren waren: Phenylphosphonsäure (PPA), 1-Phenyl-1-hydroxymethylenbisphosphonsäure (PhBisPA) und 1,1-Dibenzylmethylenbisphosphonsäure (DibenzBisPA).



Im Falle der beiden Bisphosphonsäure-modifizierten Xerogele werden im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 29) neben *nano*-SrF₂ keine weiteren Phasen beobachtet. Die Diffraktogramme (Abbildung 29) der PPA-modifizierten Xerogele zeigen dagegen neben Reflexen des *nano*-SrF₂ auch eine kristalline Phase des Strontiumphenylphosphonats. Die Intensität der Reflexe des kristallinen Strontiumphenylphosphonats geht mit der Menge der eingesetzten Phenylphosphonsäure einher. In keinem der Fälle wurde indes eine Aufklärung der SrF₂-Suspension beobachtet, teilweise kam es sogar zu einer Zunahme der Trübung und Sedimentation der SrF₂-Partikel. Insgesamt betrachtet stellt dieser Syntheseansatz eine weniger geeignete Möglichkeit der Herstellung modifizierter Solpartikel dar.

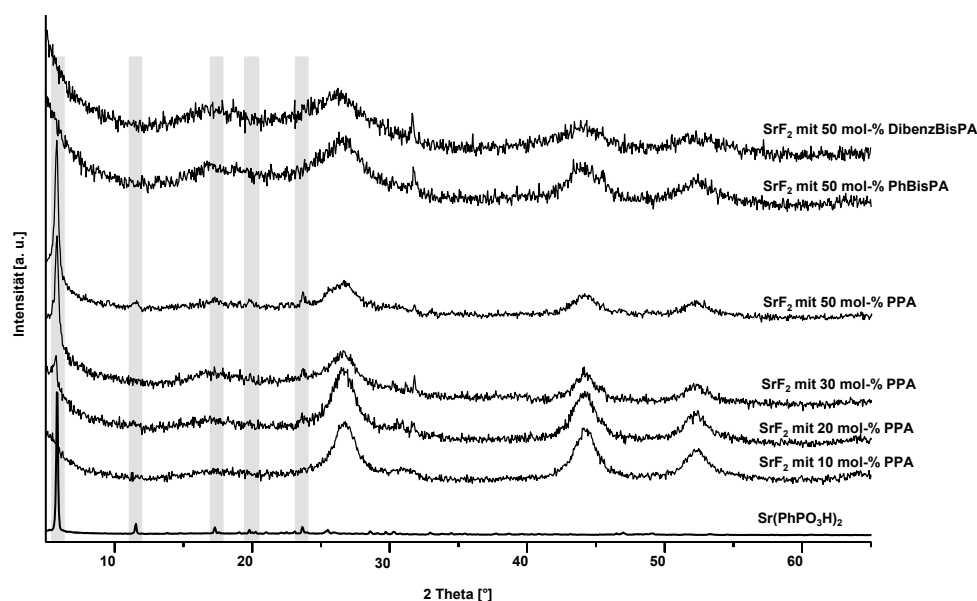


Abbildung 29.: Diffraktogramme der mit Phosphonsäuren modifizierten SrF₂-Xerogele.

Deshalb geht man im zweiten Fall von einem klaren niedrig viskosen 0.2 M SrF₂-Sol aus, welches über die in Abschnitt 3.1 beschriebene Route hergestellt worden ist, zu welchem die entsprechende Menge an Phosphonsäuren zugegeben wird. Eine Übersicht über die eingesetzten Mengen und die dazugehörigen Beobachtungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Untersuchung der Modifizierung des SrF₂ mit verschiedenen Phosphonsäuren.

Phosphonsäure	10 mol-%	20 mol-%	30 mol-%	50 mol-%
PPA	klar	Eintrübung nach 15 Tagen	Eintrübung nach 8 Tagen	Eintrübung nach 5 Tagen
PhBisPA	klar	-	-	Eintrübung nach 3 Tagen
DibenzBisPA	klar	-	-	Eintrübung sofort

Das Sol mit 50 mol-% PPA trübt sehr schnell ein, die Sole mit weniger PPA trüben entsprechend langsamer ein, während die Sole mit 5 mol-% und 10 mol-% PPA nach 4 Wochen noch klar sind. Die Zugabe von Bisphosphonsäuren wurde nur für 10 mol-% und 50 mol-% getestet. Die 10 mol-% BisPA enthaltenden Sole sind nach 4 Wochen immer noch klar, während die 50 mol-% BisPA enthaltenden Sole eintrüben. In den Diffraktogrammen der nach Eintrübung der Sole erhaltenen Feststoffe zeigen die PPA enthaltenden Xerogele neben *nano*-SrF₂ die kristalline Phase des Strontiumphenylphosphonats, während die Diffraktogramme der Bisphosphonsäuren enthaltenden Feststoffe keinen Hinweis auf weitere Nebenprodukte liefern (vgl. Abb. 29).

Mit Hilfe der ³¹P-NMR (Abbildung 30) konnte gezeigt werden, dass die Anbindung im Falle von Phenylphosphonsäure ein langsam ablaufender Prozess ist. Aus dem ³¹P-NMR Spektrum des 10 mol-% PPA enthaltenden SrF₂-Sols ist zu erkennen, dass das Signal der freien Phenylphosphonsäure mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 16.5$ ppm im Verlauf der Zeit an Intensität verliert und nach ca. 10 Tagen nicht mehr zu sehen ist, was auf eine vollständige Anbindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche hinweist. Die Anbindung der Bisphosphonsäuren scheint schneller zu verlaufen, ein Signal für die entsprechende freie Bisphosphonsäure ist selbst nach einem Tag nicht zu erkennen.

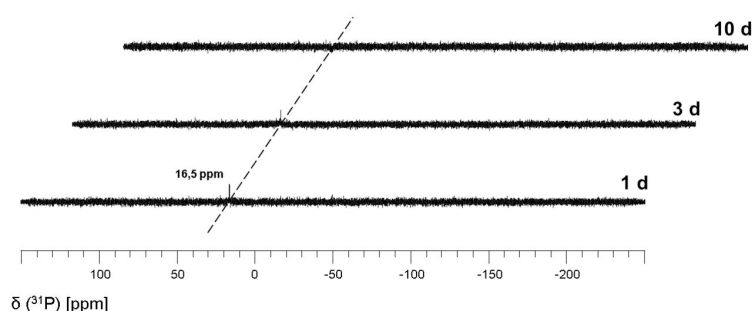


Abbildung 30.: ³¹P-NMR-Spekren des 10 mol-% enthaltenden 0.2 M SrF₂-Sols, aufgenommen zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Die IR- Spektren der PPA-modifizierten SrF₂-Xerogele und der reinen PPA zeigen im Bereich von 700- 1500 cm⁻¹ die für Phosphonsäuren charakteristischen Banden (Abbildung 31).[120],[121] So sind

in dem Spektrum der reinen PPA bei 1145 cm^{-1} und 1211 cm^{-1} scharfe Banden der P=O Valenzschwingung vorhanden, wobei aus der Literatur bekannt ist, dass die Bande bei 1145 cm^{-1} einer koordinierten P=O-Gruppe und die Bande bei 1211 cm^{-1} einer freien P=O-Gruppe zuzuordnen sind.[121] Das IR-Spektrum der reinen PPA zeigt breite und stark intensive Banden bei 920 und 1014 cm^{-1} , welche der P-OH-Valenzschwingung zugeordnet werden können. In den Spektren der modifizierten Xerogele fehlen bei den 5 und 10 mol-% PPA enthaltenden Xerogelen diese Banden, erst ab 20 mol-% PPA werden diese Banden sichtbar und mit zunehmendem PPA-Anteil intensiver. Die Bande für die freie P=O-Gruppe bei 1211 cm^{-1} fehlt bei den 5 und 10 mol-% enthaltenden Xerogelen und wird erst bei 20 mol-% aufgebaut, wohingegen die Bande für die koordinierte P=O-Gruppe sehr intensiv ist. Es ist außerdem eine stark intensive Bande bei 1045 cm^{-1} im Spektrum der 5 mol-% und 10 mol-% PPA enthaltenden Xerogele zu sehen. Diese deutet auf eine $\text{P-O}^-\text{M}^+$ -Koordination hin. Mit Zunahme des PPA-Anteils verliert diese Bande an Intensität, wobei sie nicht verschwindet, und die charakteristische Bande der freien PPA bei 1075 cm^{-1} wird aufgebaut. Aus den Spektren und anhand der Entwicklung der charakteristischen Banden mit zunehmendem Anteil an PPA lässt sich die Koordination der Phosphonsäure an SrF_2 -Partikeloberflächen für kleinere PPA-Anteile belegen. Bei größeren Anteilen an PPA ($> 20\text{ mol-\%}$) kann ebenfalls von einer Koordination ausgegangen werden, allerdings wird im Diffraktogramm gleichzeitig die Bildung von kristallinem Strontiumsalz der Phenylphosphonsäure beobachtet. Bei höheren Anteilen erfolgt sogar die Kristallisation des Strontiumphenylphosphonats, welches in der monoklinen Raumgruppe mit den folgenden Gitterparametern kristallisiert: $a=31.338\text{ \AA}$, $b=5.595\text{ \AA}$, $c=8.077\text{ \AA}$, $\beta=101.08^\circ$ (vgl. [122]).

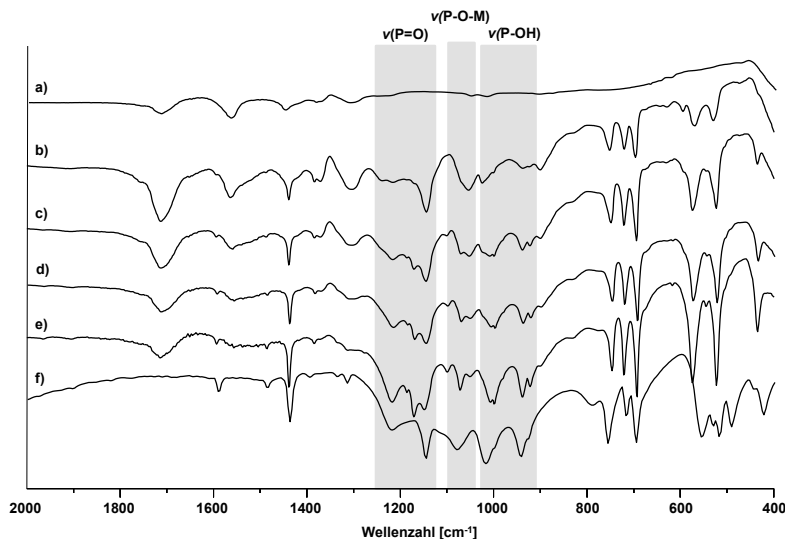


Abbildung 31.: IR-Spektren von (a) SrF_2 , (b) SrF_2 mit 10 mol-% PPA, (c) SrF_2 mit 20 mol-% PPA, (d) SrF_2 mit 30 mol-% PPA, (e) SrF_2 mit 50 mol-% PPA und (f) reine PPA.

Die Untersuchung des Konzeptes der Oberflächenmodifizierung mit verschiedenen Phosphon- und Bisphosphonsäuren ergab, dass diese an die SrF_2 -Partikeloberfläche koordinieren. Allerdings liefert die Modifizierung im Falle der Phenylphosphonsäure kristalline Nebenprodukte (Strontiumphenylphosphonat) und im Falle der Bisphosphonsäuren wurden sowohl Agglomeration und Eintrübung sowie Sedimentation der Partikel beobachtet. Aus diesem Grund wird dieses Konzept der Oberflächenmodifizierung mit den hier untersuchten Säuren im Weiteren nicht verfolgt, da auch keine zufriedenstellende Kompatibilität dieser modifizierten Partikel zu der in der Dentalmedizin verwendeten organischen Matrix besteht.

3.4.3 Synthese von SrF_2 -Solen höherer Konzentration direkt im Monomer

Die direkte Synthese des *nano*- SrF_2 im Monomer wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt. Um den Einsatz der Essigsäure zu umgehen, wurde der Ansatz der Redispersion untersucht. Hierzu wurde das zuvor aus einem transparenten Sol erhaltene SrF_2 -Xerogel im entsprechenden Dispersionsmittel redispergiert. Eine Übersicht über Untersuchungsergebnisse zu Redispergierbarkeit der SrF_2 -Nanopartikel ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Untersuchung der Redispergierbarkeit von SrF_2 -Nanopartikeln.

Dispersionsmittel	Zusätze	Beobachtung
HOAc	-	trüb
EtOH	-	trüb
EtOAc	-	trüb
TEGDMA	-	trüb
TEGDMA	HOAc	transparent
TEGDMA	EtOH	transparent
TEGDMA	EtOAc	transparent

Im reinen Dispersionsmittel lässt sich das Xerogel nicht redispergieren. Gibt man allerdings Zusätze in Form von organischen Lösungsmitteln in einem Verhältnis von TEGDMA/Zusatz= 2:1 v/v erhält man leicht opake Dispersionen, welche allerdings nach der Polymerisation sehr trübe Kompositmaterialien ergeben, was auf eine Agglomeration der redispergierten Partikel beim Polymerisationsvorgang schließen lässt.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde die Synthese von nanoskaligem SrF_2 direkt im Monomer unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln als Zusatz untersucht. Die direkte Synthese im Monomer hat den Vorteil, dass der Schritt der Synthese des Xerogels und seiner anschließenden Redispersion im Dimethacrylat vermieden wird, indem die SrF_2 -Nanopartikel direkt im Monomer synthetisiert werden. Mit 1-Methoxy-2-propanol (MiP) als organischem Lösungsmittel und TEGDMA in einem Verhältnis von TEGDMA/MiP=1:1 v/v konnten somit optisch transparente 1 M SrF_2 -Sole erhalten werden.

Da die Verwendung von 1-Methoxy-2-propanol in größeren Mengen im Hinblick auf potentielle Anwendungen weniger geeignet ist, lag der Fokus in der Untersuchung einiger ausgewählter strukturverwandter MiP-Analoga und Dispergieradditiva (Disperbyk[®], BYK-Chemie GmbH) hinsichtlich der Änderung der optischen Transparenz, Viskosität und der benötigten Einsatzmenge. Hierzu wurde Strontiumacetat-Hemihydrat in TEGDMA suspendiert und anschließend mit alkoholischer HF zu SrF₂ umgesetzt. Zu der 1 M trüben Suspension wurde jeweils die entsprechende Menge an Additiva gegeben. Die Übersicht über verwendete MiP-Analoga ist in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Übersicht über die eingesetzten Additiva zu einer 1 M Suspension des SrF₂ in TEGDMA.

Additiv	Zugabe TEGDMA/Additiv[v/v]	Zugabe [mol-%]	Beobachtung
Disperbyk [®] -102	25:1	keine Angabe	transparent
Disperbyk [®] -111	20:1	keine Angabe	transparent
Disperbyk [®] -109	12:1	keine Angabe	trüb
Disperbyk [®] -145	16:1	keine Angabe	trüb
Span [®] 20	10:1	bis zu 30	transparent
Span [®] 80	10:1	bis zu 30	transparent
Tween [®] 40	5:1	keine Angabe	trüb

Sowohl die Disperbyk-Additiva 102 und 111 als auch die Span[®]-Systeme führen zur Aufklärung der trüben Suspension, so dass optisch transparente SrF₂-Sole auch ohne den Einsatz von Essigsäure oder der Verwendung eines organischen Lösungsmittels erhalten werden.

Die Disperbyk-Additiva sorgen durch eine sterische Stabilisierung für eine Deflockulation, können zudem zu einer Erniedrigung der Viskosität beitragen und werden in der Industrie deshalb oft zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, wie z. B. Titandioxid eingesetzt. Die Zugabe von Disperbyk 109 und 145 führt zu keiner Aufklärung der SrF₂-Suspension, was auf ihre Zusammensetzung zurückgeführt werden kann. Ihr chemischer Aufbau basiert nämlich auf höhermolekularen Aminoamiden (Disperbyk 109) und Salzen von hochmolekularen Copolymeren (Disperbyk 145). Disperbyk 102 und 111 hingegen können als Copolymere mit sauren Gruppen auf Basis von u.a. Phosphorsäure und Phosphorsäurepolyester angesehen werden. Aus dieser Zusammensetzung folgt, dass die Zugabe von Additiva mit sauren Gruppen zu einer Deagglomeration und folglich Stabilisierung der anorganischen Partikel im Dimethacrylat führt. Dies korreliert mit der Tatsache, dass unter Verwendung von Säuren, wie HOAc oder TFA in der Regel transparente SrF₂-Sole erhalten werden. Die Koordination der Copolymere mit sauren Gruppen auf Partikeloberflächen sollte zu einer elektrostatischen Stabilisierung führen, was sich in einer Änderung des Zeta-Potentials äußern würde. Die Bestimmung des Zeta-Potentials ist aufgrund der hohen Viskosität des Dimethacrylats und der Additiva jedoch nicht möglich. Die Stabilisierung der Partikel im Dimethacrylat nach Zugabe von Disperbyk 102 und 111 kann als Kombination von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung betrachtet werden.

Die Span[®]-Systeme sind Sorbitanfettsäureester und werden als nichtionische Tenside in Öl-in-Wasser-Emulsionen im Bereich der Lebensmittelindustrie, in der Kosmetik und bei Waschmitteln eingesetzt. Aufgrund ihrer Struktur können Span[®] 20 (Sorbitanmonolaurat) und Span[®] 80 (Sorbitanmonooleat) zum einen über Hydroxidgruppen auf Partikeloberflächen koordinieren, zum anderen kann der lange Alkylrest der Fettsäuren für eine sterische Abschirmung und Deagglomeration der Partikel sorgen und diese gegenüber weiterer Agglomeration stabilisieren. Zudem besitzen sie einen mittleren HLB-Wert (*engl.: hydrophilic-lipophilic balance*), der den hydrophilen und lipophilen Anteil bei nichtionischen Tensiden beschreibt. Tween[®]-Systeme gehören ebenfalls zu den nichtionischen Tensiden und sind ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, die einen ähnlichen Aufbau aufweisen. Allerdings führen sie zu keiner Aufklärung der SrF₂-Suspension. Dies kann zum einen daran liegen, dass sie als ethoxylierte Spans über keine Hydroxidgruppen verfügen, die an Partikeloberflächen koordinieren können, und zum anderen an ihrem hohen HLB-Wert. Dieser liegt für Tween[®] 40 bei 15.6 (im Vergleich: Span[®] 20: 8.6 und Span[®] 80: 4.3), was für eine Verbindung mit einem sehr hohen hydrophilen Anteil spricht. Dieser hydrophile Anteil kann einen negativen Einfluss auf die homogene Verteilung der Partikel in dem hydrophoben Dimethacrylat TEGDMA haben. Die Konzentration der transparenten Disperbyk[®] und Span[®]-stabilisierten Sole beträgt ca. 1 mol L⁻¹. Dies entspricht einem Festkörperanteil im Dimethacrylat von ca. 12.5 Gew.-%. Die übrigen in Tabelle 8 aufgeführten Additiva führten bei der eingesetzten Menge zu keiner Aufklärung der TEGDMA-basierten SrF₂-Suspension.

Da das Dimethacrylat TEGDMA eine hohe dynamische Viskosität (im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln) sowie einen hohen Siedepunkt (> 250 °C) besitzt, können Analysemethoden wie DLS, Röntgenpulverdiffraktometrie und TEM zur Charakterisierung der Partikel nicht herangezogen werden. Mit Hilfe der ¹⁹F-Festkörper-NMR kann aber die Bildung von SrF₂-Partikeln nachgewiesen werden. Abbildung 32 zeigt die statisch aufgenommenen ¹⁹F-NMR-Spektren der 1 M Sole mit Disperbyk[®] 102 und Span[®] 20 als Zusätze. Diese weisen eine sehr große Linienbreite von je ca. 24 kHz auf, was einerseits auf die eingeschränkte Mobilität der Partikel im viskosen Medium zurückzuführen ist aber ebenso auf die Bildung von Partikeln mit einem hohen Grad an struktureller Unordnung verweist. Die chemische Verschiebung von $\delta = -88$ ppm ist den Fluoridionen in der kubischen Struktur des SrF₂ zuzuordnen. Bei dem mit Span[®] 20 stabilisierten Sol wird das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -84$ ppm beobachtet, was auf eine Koordination von Sauerstoff am Metallzentrum in der zweiten Koordinationssphäre deutet. Dies kann damit erklärt werden, dass eine im Vergleich zu Disperbyk 102 stärkere Koordination des Span[®] 20 mit SrF₂-Partikeln erfolgt, da Span[®] 20 aufgrund seiner chemischen Struktur mit freien Hydroxidgruppen eine stärkere Wechselwirkung und Koordination mit SrF₂-Partikeln eingehen kann.

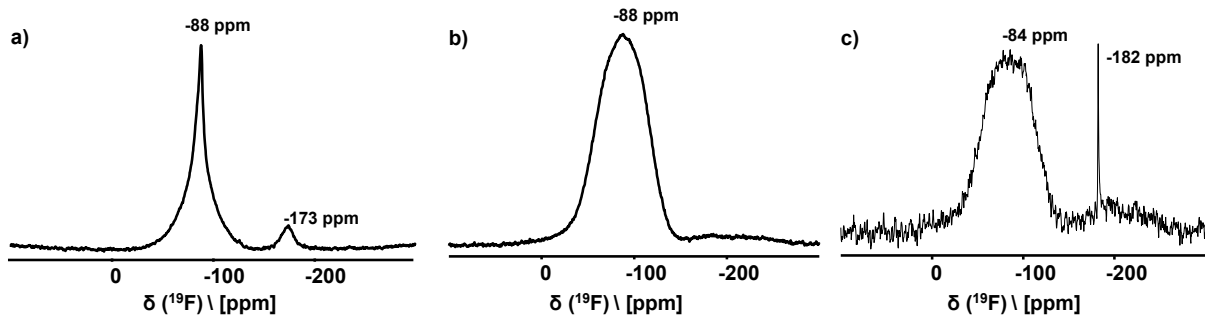


Abbildung 32.: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektren von einem (a) 0.2 M SrF_2 -Sol, (b) 1 M SrF_2 -Sol in TEGDMA mit Disperbyk[®] 102 und (c) 1 M SrF_2 -Sol in TEGDMA mit Span[®] 20, aufgenommen statisch im 4 mm-Rotor.

Ausgehend von diesen transparenten Solen erfolgte die Aushärtung des Materials mittels thermischer Polymerisation und UV-Polymerisation. Die Polymerisation von transparenten Volumenkörpern, ausgehend von transparenten 1 M SrF_2 -Solen mit TEGDMA als Lösungsmittel und Span oder Disperbyk als Additiv bzw. Stabilisator, erfolgte nach Zugabe von Radikalstartern wie Dibenzoylperoxid (BPO) oder 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid (TPO) und anschließender thermischer Aushärtung bei 90-100 °C. Die UV-Polymerisation erfolgte nach Zugabe des UV-Initiators TPO zu der Dispersion mittels einer UV-Lampe (254-366 nm) innerhalb weniger Stunden. Beide Polymerisationsarten führten zu transparenten Nanokompositen. In Abbildung 33 sind die Volumenkörper der SrF_2 -basierten Nanokomposite dargestellt. Selbst bei einem Festkörperanteil von ca. 12.5 Gew.-% weisen sie eine hohe Transparenz auf. Weder konnte eine Agglomeration noch eine Phasentrennung beobachtet werden. Eine homogene Verteilung der SrF_2 -Nanopartikel in der organischen Polymermatrix ist deshalb anzunehmen.



Abbildung 33.: Transparente Volumenkörper von SrF_2 -basierten Nanokompositen mit 12.5 Gew.-% an Festkörper unter Verwendung von Disperbyk[®]-102 (links) und Span[®] 20 (rechts) als Dispergieradditiv.

3.5 Zusammenfassung

Die bereits etablierte Syntheseroute zur Darstellung von transparenten SrF_2 -Solen mit Solpartikeln im unteren Nanometerbereich ($< 10 \text{ nm}$) wurde mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden hinsichtlich möglicher intermediärer Zwischenstufen bei der Fluorolyse des Präkursors Strontiumacetat-Hemihydrat zum SrF_2 untersucht. ^{19}F -MAS-NMR-Untersuchungen sowie XRD-Experimente zeigen, dass eine fluorhaltige kristalline Phase bei einem Sr-zu-F-Verhältnis von 1:1 vorliegt. Weitere Variationen des Sr-zu-F-Verhältnisses weisen keine weiteren fluorhaltigen Phasen auf. Demnach kann die kristalline fluorhaltige Phase, deren Festkörperstruktur bislang unbekannt ist, als eine Art Zwischenstufe in der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese des SrF_2 ausgehend von Strontiumacetat-Hemihydrat angesehen werden. Es wurde zudem eine kristalline Verbindung, die als Essigsäuresolvat des Präkursors angegeben werden kann, isoliert und seine Struktur gelöst.

Desweiteren wurde mittels WAXS-Experimenten an SrF_2 -Solen das Alterungsverhalten dieser über einen Zeitraum von 6 Monaten untersucht. Eine Zunahme der Kristallitgröße über den Prozess der Ostwald-Reifung konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde aber eine zeitabhängige Gelierungstendenz der Sole beobachtet. Anhand der Verfolgung der Veresterungsreaktion mit Hilfe der ^1H -NMR kann diese Tendenz auf die mit dem Fortschreiten der Veresterungsreaktion zunehmende Bildung von Wasser zurückgeführt werden.

Unter anderem ist aufgrund dieser Gelierung eine Kompatibilität der Sole zu Dimethacrylaten nicht gegeben. Die Modifizierung der bereits für andere Metallfluoridsysteme etablierten Konzepte der Darstellung transparenter Nanokomposite war Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Entwicklung der Syntheseroute direkt im TEGDMA lieferte schließlich transparente SrF_2 -Sole der Konzentration 1 mol L^{-1} ohne die Verwendung von zusätzlichen organischen Lösungsmitteln. Ohne eine entsprechende Stabilisierung dieser Sole ist eine Agglomeration der Partikel zu beobachten. Zur Stabilisierung dieser Sole muss aus diesem Grund ein Stabilisator oder Dispergieradditiv zugegeben werden. Mit den beiden Typen an Additiva Disperbyk[®] 102 und 111 sowie Span[®] 20 und 80 konnten optisch transparente SrF_2 -Sole direkt im Dimethacrylat mit einer Konzentration von 1 mol L^{-1} erhalten werden.

Ausgehend von diesen transparenten Solen wurden Kompositmaterialien auf Dimethacrylatbasis hergestellt, ohne dass eine Phasentrennung oder Eintrübung auftrat. Der Anteil an SrF_2 -Partikeln in der organischen Matrix beträgt 12.5 Gew.-%.

4. Synthese und Charakterisierung von *nano*-Ytterbiumfluorid

Ytterbium(III)-fluorid wird bereits seit Jahrzehnten als inerte, nicht toxischer Bestandteil in Zahnfüllungsmaterialien verwendet, um über eine kontinuierliche Freisetzung der Fluoride eine Kariesprophylaxe zu ermöglichen, vorrangig aber um als röntgenopakes Material die Röntgenopazität der Dentalwerkstoffe zu erzielen bzw. zu erhöhen. Hierbei wurde YbF_3 bisher nasschemisch über Fällungsprozesse oder in Hydrothermalverfahren synthetisiert und als Pulver in den Dentalwerkstoff eingearbeitet.

In diesem Kapitel wird sowohl die fluorolytische Sol-Gel-Synthese von monodispersen Ytterbiumfluorid-Solen beschrieben als auch der Einbau der erhaltenen Nanopartikel in das in der Dentalmedizin häufig eingesetzte Dimethacrylat TEGDMA. Mit Hilfe geeigneter analytischer Methoden werden strukturelle Veränderungen während der Synthese, die Charakterisierung des Produktes sowie der Alterungsprozess der Sole diskutiert.

4.1 Entwicklung der Synthese

Die Synthese von transparenten Ytterbiumfluorid-Solen verläuft über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese. Der Reaktionsweg ist in Abbildung 34 dargestellt.

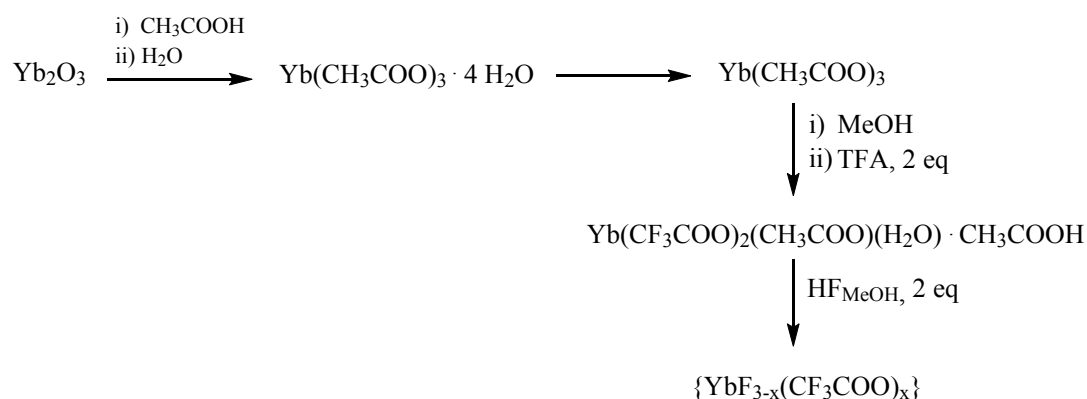


Abbildung 34.: Reaktionsweg zur Darstellung von transparenten Solen über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese. Das Produkt kann als $\text{YbF}_{3-x}(\text{CF}_3\text{COO})_x$ mit $x \sim 1$ beschrieben werden.

Als Ausgangsverbindung für die Synthese wurde, analog zu der Synthese des SrF_2 , Ytterbiumacetat $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ gewählt. Dieses wurde zuvor aus dem kommerziell erhältlichen Ytterbiumoxid Yb_2O_3 synthetisiert. Man erhält zunächst das Ytterbiumacetat-Tetrahydrat $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Von den erhaltenen Einkristallen konnte innerhalb dieser Arbeit die Struktur bestimmt werden. Es handelt sich

dabei um eine dimere Struktur, in der das Yb(III)-Atom eine neunfache Koordination besitzt. An jedem der beiden Yb-Atome sind drei bidentate Acetatoliganden, zwei Wassermoleküle und ein Sauerstoff des verbrückenden Acetatoliganden koordiniert. Die trikline Kristallstruktur ist literaturbekannt[123] und isostrukturell zu den Acetat-Tetrahydraten anderer Lanthanoide z. B. des Gd^{III} und Y^{III} . [124],[125] Das Tetrahydrat wird anschließend im Vakuum dehydratisiert und man erhält das wasserfreie Acetat. In Abbildung 35 sind die Diffraktogramme der beiden Acetate im Vergleich zueinander dargestellt. Die C,H,N-Elementaranalyse (Tabelle 9) bestätigt, dass nach thermischer Behandlung das Ytterbiumacetat als wasserfreie Verbindung vorliegt.

Tabelle 9: Übersicht der berechneten (Calc.) und experimentell bestimmten (Exp.) Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse des Ytterbiumacetat-Tetrahydrats und des wasserfreien Ytterbiumacetats.

		C [Gew.-%]	H [Gew.-%]
$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Calc.	17.06	4.03
	Exp.	17.2	3.9
$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Calc.	20.57	2.5
	Exp.	19.8	2.8

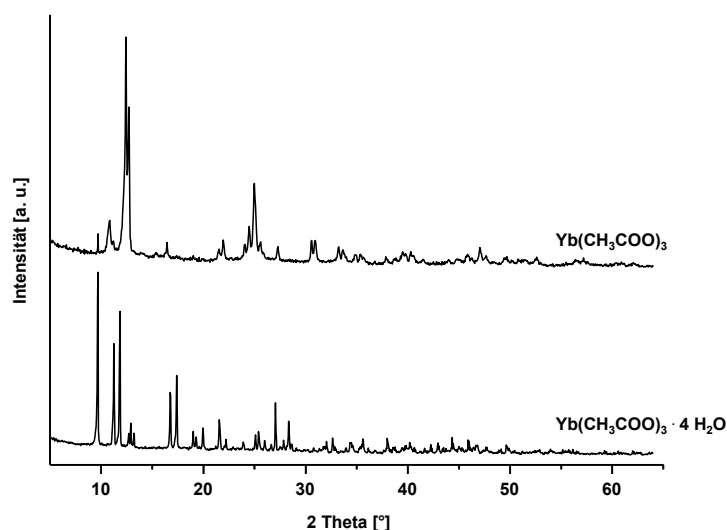


Abbildung 35.: Röntgenpulverdiffraktogramme des wasserfreien Ytterbiumacetats (oben) und des Ytterbiumacetat-Tetrahydrats (unten).

Das wasserfreie Ytterbiumacetat ist in dem verwendeten Lösungsmittel Methanol allerdings nicht löslich, sondern liegt suspendiert vor. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure TFA erhält man dagegen eine klare Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein weißer Feststoff erhalten, der im Röntgenpulverdiffraktogramm (siehe Anhang, Abb. A1) sehr intensive, schmale Reflexe gibt, die weder den beiden Acetaten $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ noch dem

Ytterbiumtrifluoracetat-Trihydrat $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden können. Durch eine erneute Kristallisation aus Wasser konnten Einkristalle erhalten werden, die das gleiche Diffraktogramm aufwiesen wie im Methanol, und von denen die Kristallstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse gelöst wurde. Die neue Verbindung kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit folgenden Zellparametern: $a=7.940(2) \text{ \AA}$, $b=9.659(2) \text{ \AA}$, $c=10.774(2) \text{ \AA}$, $\alpha=86.50(3)^\circ$, $\beta=79.25(3)^\circ$, $\gamma=76.36(3)^\circ$, $V= 788.76(32) \text{ \AA}^3$, $Z=2$. Abbildung 36 zeigt die Röntgenstruktur der neuen Verbindung $[(\text{H}_2\text{O})\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_n \cdot n[\text{CH}_3\text{COOH}]$ (**2**). Die Verknüpfung der Yb-Atome erfolgt sowohl über Trifluoracetato- als auch über Acetatoliganden. Das Ytterbiumatom ist von acht Sauerstoffatomen der drei unterschiedlichen Liganden umgeben. Die gewählte asymmetrische Einheit (Abb. 36a)) der Kristallstruktur von Verbindung **2** enthält ein Ytterbiumatom, vier einzähnig koordinierte Trifluoracetatoliganden (O3, O4, O5, O6) sowie einen bidentat gebundenen Acetatoliganden (O7, O8), ein einzähnig koordiniertes Wassermolekül (O9) und ein unkoordiniertes Essigsäuremolekül. Die Grundeinheit der *catena*-Struktur wird durch drei symmetriebezogene Ytterbiumatome gebildet. Zwei Ytterbiumatome bilden über vier μ_2 -verbrückende Trifluoracetatoliganden centrosymmetrische Einheiten, welche über μ -Sauerstoff (O7) der bidentaten Acetatoliganden des benachbarten Ytterbiumatoms zu einer Kettenstruktur entlang der kristallographischen *a*-Achse aufgebaut sind. Die Verknüpfung zur Kettenstruktur erfolgt demnach alternierend über vier verbrückende Trifluoracetatoliganden und zwei verbrückend koordinierte Acetatoliganden, wobei der eine Acetatoligand bidentat an jeweils einem Ytterbiumatom koordiniert ist und die Verknüpfung zu der Kettenstruktur über den Sauerstoff des Acetatoliganden des benachbarten Ytterbiumatoms erfolgt, bei gleichzeitiger Vervollständigung der achtfachen Koordination des Ytterbiumatoms. Aus der alternierenden Verknüpfung resultieren zwei unterschiedliche Yb...Yb- Abstände. Der kürzere nicht bindende Abstand mit $3.9518(11) \text{ \AA}$ ist dabei der über μ -Sauerstoff verbrückten Yb-O-Yb-O-Einheit zuzuordnen, der längere nicht bindende Abstand mit $4.4641(12) \text{ \AA}$ dementsprechend der vierfachen Verbrückung über Trifluoracetatoliganden. Solche Strukturfragmente werden häufig für die Acetat-Tetrahydrate und Trifluoracetat-Trihydrate der Lanthanoide beobachtet.[123],[126][127],[128]

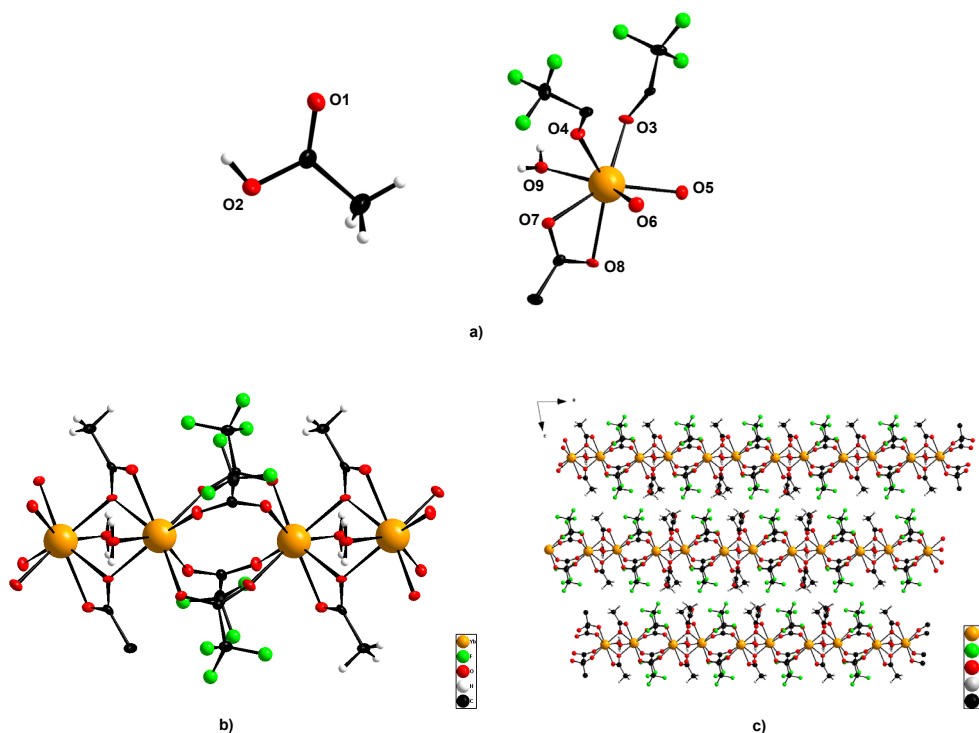


Abbildung 36.: a) Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 2, der besseren Übersicht wegen sind nicht alle Wasserstoffatome dargestellt, b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2 zur Veranschaulichung des Aufbaus der Kettenstruktur, Blickrichtung (010) und c) die Anordnung der Kettenstruktur entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Dieses neue Ytterbiumacetat-trifluoracetat stellt den eigentlichen Präkursor für die Synthese transparenter Sole dar. Es sei erwähnt, dass die Verwendung von wasserfreiem Ytterbiumacetat sowie von reinem Ytterbiumacetat-Tetrahydrat und Ytterbiumtrifluoracetat-Trihydrat als Präkursoren zu keinen transparenten Solen führt, sondern immer eine Sedimentation zu beobachten war. Erst durch die Modifikation des wasserfreien Ytterbiumacetats mit Trifluoressigsäure wird ein geeigneter Präkursor mit definierter Struktur in Form des gemischten Ytterbiumacetat-trifluoracetat erhalten. Vorteil dieser neuen Verbindung **2** ist, dass im Vergleich zu $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ der Wasseranteil des Präkursors mit nur einem Wassermolekül deutlich reduziert ist. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, wirkt sich ein hoher Wasseranteil im System oft negativ auf die Synthese und Stabilität transparenter Sole mit Solpartikeln im unteren Nanometerbereich aus. Die Bildung von größeren Agglomeraten bis hin zur Sedimentation dieser sowie eine erhöhte Gelierungstendenz können als Folge eines erhöhten Wasseranteils beobachtet werden. Aus diesem Grund werden die Synthesen mit wasserfreien Präkursoren häufig unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Der Vorteil des Ytterbiumacetat-trifluoracetats ist nicht nur auf seinen geringen Wasseranteil, sondern auch auf seine gute Löslichkeit im Methanol zurückzuführen. Denn $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ liegt zwar als wasserfreie Verbindung vor, ist aber in den

eingesetzten Lösungsmitteln Methanol und Ethanol nicht löslich. Eine gute Löslichkeit des Präkursors ist sowohl bei der hydrolytischen als auch fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von großer Bedeutung und stellt oft sogar eine Voraussetzung dar, da molekular gelöste Präkursoren im Vergleich zu nichtlöslichen Präkursoren einerseits eine höhere Reaktivität aufweisen, andererseits durch die Stabilität des gelösten Zustandes eine Reproduzierbarkeit und chemische Reinheit des Produktes garantieren.[129]

Durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten TFA wird Ytterbiumacetat *in situ* zu einem in Methanol und Ethanol löslichen Präkursor **2** umgesetzt. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten methanolischer HF-Lösung zu der Präkursor-Lösung wird ein transparentes, niedrig viskoses Sol erhalten. Die Syntheseroute konnte soweit optimiert werden, dass Sole einer Konzentration von bis zu $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ über mehrere Wochen stabil vorliegen. Es sei erwähnt, dass die Umsetzung mit drei Äquivalenten HF zu trüben Suspensionen führte, weswegen hier, ähnlich wie im Aluminiumfluorid-System[130], unterstöchiometrisch gearbeitet werden muss. Somit kann das Endprodukt nicht als Ytterbium(III)trifluorid, sondern als $\text{YbF}_{3-x}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_x$ mit $x \sim 1$ beschrieben werden. Die Reaktion in Ethanol führt ebenfalls zu transparenten Solen, wobei niedrigere Konzentrationen als im methanolischen System erreicht werden. Das ethanolische Sol der Konzentration $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ trübt bereits nach einer Woche ein, weswegen im weiteren Verlauf im methanolischen System gearbeitet wurde.

4.2 Charakterisierung des Produktes

Mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) wurden die mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser verschieden konzentrierter Sole bestimmt und miteinander verglichen. In Abbildung 37 sind die intensitätsgewichteten Größenverteilungen der hydrodynamischen Partikeldurchmesser der Sole der Konzentrationen 0.1, 0.5 und $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dargestellt. Alle drei Sole weisen zwei Größenklassen an hydrodynamischen Partikeldurchmessern auf. Beim 0.1 M Sol liegen die Maxima bei ca. 10 und 220 nm. Die dynamische Viskosität dieses Sols ist mit 0.619 mPa·s sehr niedrig (vgl. dynamische Viskosität von Methanol=0.544 mPa·s). Das 0.5 M Sol weist kleinere Partikeldurchmesser auf, die Maxima liegen bei 4 und 140 nm. Die dynamische Viskosität mit 0.804 mPa·s ist etwas höher als beim 0.1 M Sol. Das Sol mit der höchsten Konzentration (1 M) weist die höchste Viskosität mit 1.236 mPa·s und die kleinsten Partikeldurchmesser mit Maxima bei 3 und 70 nm auf. Da große Partikel sehr viel mehr Licht streuen als kleine (ein 100 nm großer Partikel streut 10^6 Mal mehr Licht als ein 10 nm großer Partikel) werden große Partikel in der intensitätsgewichteten Darstellung stärker gewertet. Mittels der Mie-Theorie kann eine Umrechnung der

intensitätsgewichteten Darstellung in eine volumengewichtete vorgenommen werden. Abbildung 37 zeigt die entsprechende volumengewichtete Größenverteilung der drei Sole. Mit steigender Konzentration sind die Maxima der Partikelgrößenverteilung in Richtung kleinerer Durchmesser verschoben, was auf das Vorhandensein kleinerer Solpartikel hinweist. Das kann mit der Tatsache begründet werden, dass mit zunehmender Konzentration der Keimbildungsprozess schneller abläuft als das Keimwachstum. Die Keimbildungsgeschwindigkeit hängt von der Zahl der Keime mit dem kritischen Radius r ab. Zur spontanen Bildung eines Kristallkeims müssen die entsprechenden molekular gelösten Komponenten mit geeignetem Energiegehalt in entsprechender Zahl und richtiger räumlicher Anordnung zusammenstoßen. Die Wahrscheinlichkeit für erfolgreiche Zusammenstöße ist proportional zur Konzentration. Je höher die Konzentration der zu reagierenden Komponenten (Präkursor), desto größer ist die Keimbildungshäufigkeit. Die Geschwindigkeit des Keimwachstums, d. h. die Anlagerung der Ionen und Atome aus der gelösten Phase an bereits gebildete Keime, hängt stark von der Diffusionsgeschwindigkeit und demnach auch von der dynamischen Viskosität der Sole ab. Bei höher viskosen Solen findet der Stofftransport demnach verlangsamt statt. Generell treten bei hohen Konzentrationen und geringen Löslichkeiten große Übersättigungen auf. Dies führt zur Verkleinerung der Keimbildungsarbeit und damit zu einer Herabsenkung der Keimbildungsbarriere, infolgedessen die Keimbildungsrate steigt. Demzufolge kommt es bei Solen hoher Konzentration zur Bildung vieler Keime, die beim Wachstum in Konkurrenz zueinander stehen und deshalb nur zu kleinen Kristallen wachsen können.

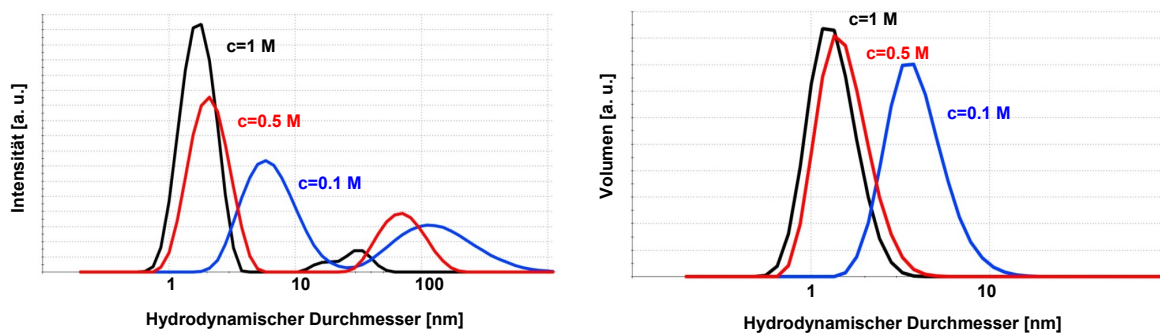


Abbildung 37.: Intensitätsgewichtete (links) und volumengewichtete (rechts) Partikelgrößenverteilung ermittelt mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) für verschieden konzentrierte Sole.

Das 1 M Sol besitzt nicht nur eine 10-mal so hohe Konzentration als das 0.1 M Sol, sondern weist gleichzeitig Partikel auf, die 3-mal so klein sind. Dadurch kann die Gesamtanzahl an Feststoffpartikeln im 1 M Sol als wesentlich höher als im 0.1 M Sol angenommen werden (Faktor ca. $10^{2.5}$). Das schlägt sich auch in der dynamischen Viskosität wieder. Die Änderung der dynamischen Viskosität bei gleichem Volumenanteil beruht auf physikalischen Vorgängen, die auf die Wechselwirkung zwischen Partikelgröße und Partikelkonzentration zurückzuführen sind. Wenn bei gleichem Volumenanteil die

Viskosität zunimmt, bedeutet das, dass eine Zunahme der interpartikulären Wechselwirkungen stattgefunden hat. Diese kann entweder durch eine Zunahme der Partikelkonzentration oder eine Abnahme der Partikelgröße erfolgt sein. Im 1 M Sol sind wesentlich kleinere Solpartikel in einer viel größeren Anzahl vorhanden als im 0.1 M Sol. Das führt folglich zu einer Zunahme der interpartikulären Wechselwirkungen, was sich wiederum in einer höheren Viskosität äußert. Diese ist beim 1 M Sol ungefähr doppelt so hoch als beim 0.1 M Sol. Die Viskosität -ebenso wie die hydrodynamischen Partikeldurchmesser des 0.5 M Sols- liegen genau zwischen den beiden, was auf den oben beschriebenen kinetischen Effekt und die daraus resultierende Zunahme der Partikel-Partikel-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Die Bestimmung der tatsächlichen Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm würde diese Befunde eventuell stützen, allerdings sind die aus den transparenten Solen erhaltenen Xerogele röntgenamorph. Wie in Abbildung 38 dargestellt, zeigt das Diffraktogramm des $\text{YbF}_{3-x}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_x$ -Xerogels keine Reflexe. Wird das Xerogel bei höheren Temperaturen behandelt, in diesem Fall bei 300 ° und 500 °C, bilden sich Reflexe des orthorhombischen Ytterbiumtrifluorids YbF_3 aus. Dies ist mit der thermischen Zersetzung der nicht umgesetzten Trifluoracetatgruppe bei höheren Temperaturen und der anschließenden Bildung der stabilen YbF_3 -Phase zu begründen. Die Elementaranalyse bestätigt die vollständige Zersetzung des Xerogels zu YbF_3 . Gehalte für Kohlenstoff und Wasserstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

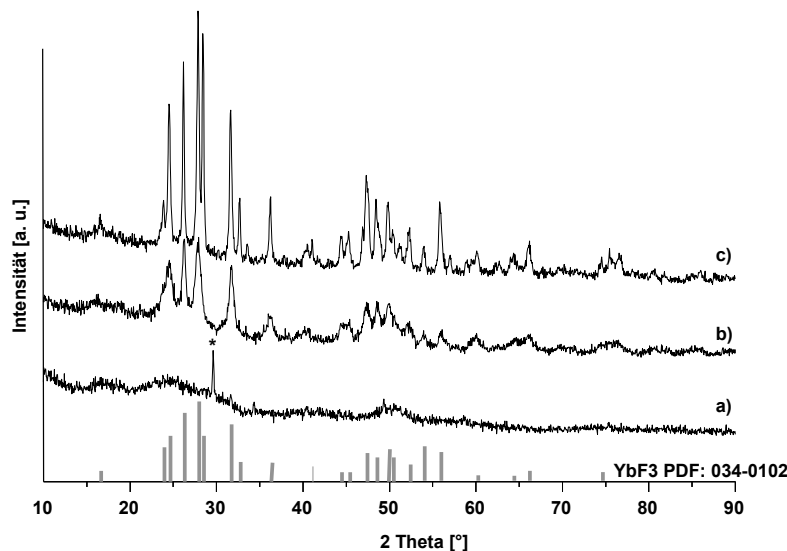


Abbildung 38.: Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) des Xerogels (a), nach thermischer Behandlung bei 300 °C (b) und 500 °C (c). Die Reflexe vom Probenhalter sind mit * markiert.

Die Ergebnisse der Untersuchung der thermischen Zersetzung des Xerogels mit Hilfe der Thermoanalyse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der

Röntgenpulverdiffraktometrie. Die Thermoaufnahme des amorphen Xerogels (Abbildung 39) zeigt Massenverluste in zwei aufeinanderfolgenden Schritten zwischen ca. 100 und 280 ° C. Im ersten Schritt bis ca. 210 ° C wird ein Massenverlust von 5,6 % verzeichnet, der auf die Freisetzung von gebundenem Wasser zurückzuführen ist. Der nächste Schritt erfolgt bei einer Temperatur von ca. 220-280 °C mit einem Masseverlust von 20 %. Anhand der Verfolgung der Einzelionenströme kann gezeigt werden, dass in diesem Temperaturbereich die Zersetzung der Trifluoracetatgruppe und die Bildung des orthorhombischen YbF_3 stattfindet. Das entstandene YbF_3 ist temperaturstabil, sobald die thermische Zersetzung der Trifluoracetatgruppe und die Bildung des YbF_3 abgeschlossen sind, bleibt die Masse bis ca. 650 °C konstant. Diese Ergebnisse stimmen mit dem bereits literaturbekannten Erkenntnissen zum Mechanismus der thermischen Zersetzung der Trifluoracetate der Lanthanoide gut überein.[131]

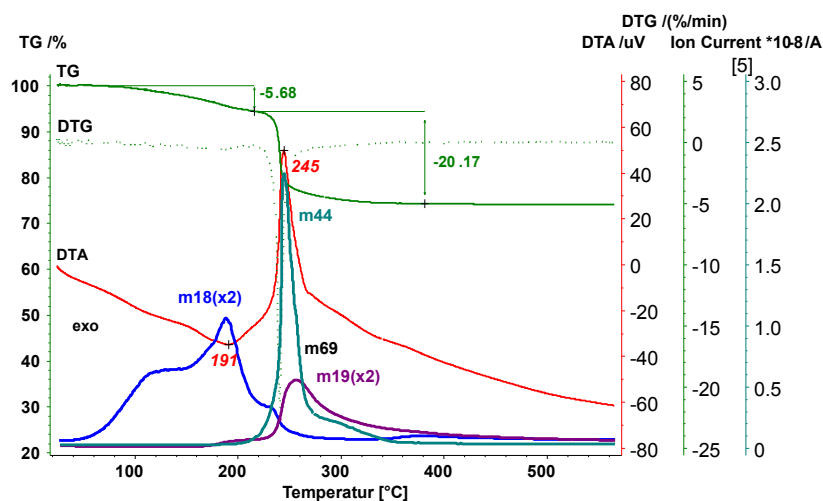


Abbildung 39.: DTA/TG-Aufnahme des amorphen Xerogels mit den Einzelionenströmen für $m/z=18$ (H_2O), $m/z=19$ (F), $m/z=44$ (CO_2) und $m/z=69$ (CF_3^+).

Um weitere Informationen bezüglich Partikelgröße, Kristallinität und Morphologie der Solpartikel zu erhalten, wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) herangezogen. Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme (*high resolution TEM*, HRTEM) einer $\text{YbF}_{3-x}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_x$ -Solschicht, erhalten durch Eintauchen eines TEM-Netzes in ein 0.1 M transparentes Sol, ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Aufnahme im Materialkontrast lässt keine Netzebenen erkennen, woraus geschlossen werden kann, dass ein amorphes Material vorliegt. Aufgrund dessen kann weder eine Bestimmung der Partikelgröße vorgenommen werden noch sind Aussagen über Morphologie des Materials möglich.

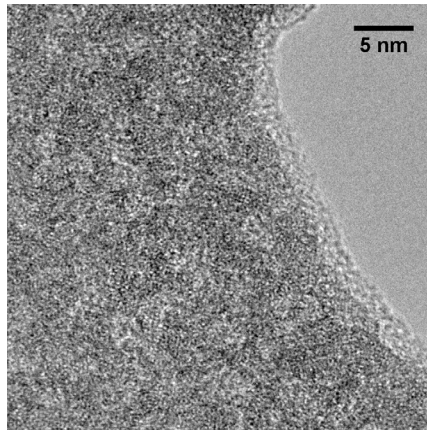


Abbildung 40.: HRTEM-Aufnahme der amorphen Schicht, erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in ein 10 Tage altes 0.1 M Sol.

Da das Produkt sowohl röntgenamorph als auch paramagnetisch ist, können weder Röntgenbeugungsexperimente noch die Kernresonanzspektroskopie zur Charakterisierung des Xerogels angewendet werden. Deshalb wurde die Infrarotspektroskopie (IR) herangezogen, um weitere strukturelle Informationen über das Produkt $\text{YbF}_{3-x}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_x$ zu erhalten. In Abbildung 41 sind die ATR-IR-Spektren der an der Sol-Gel-Synthese beteiligten Verbindungen dargestellt. Der Übersicht wegen wird nur der für die Diskussion relevante Teil der Spektren zwischen $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ gezeigt.

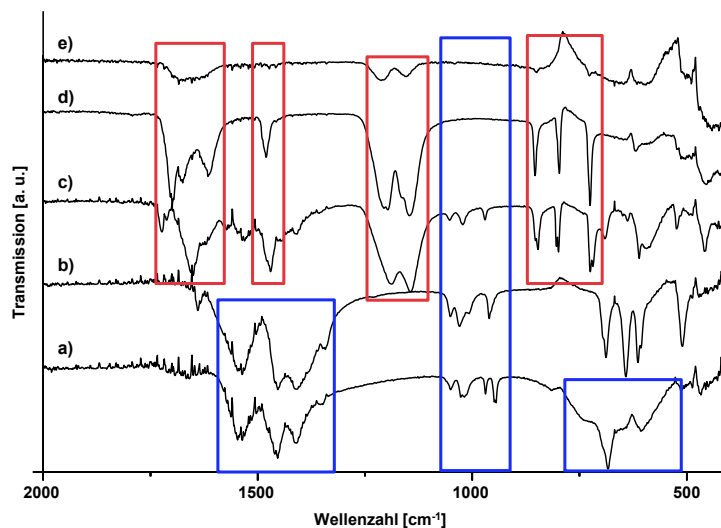


Abbildung 41.: ATR-IR-Spektren der an der Reaktion beteiligten Ytterbium(III)-Verbindungen: a) Ytterbiumacetat-Tetrahydrat, b) wasserfreies Ytterbiumacetat, c) Präkursor 2, d) das aus transparentem Sol erhaltene Xerogel nach Umsetzung mit 2 eq HF_{MeOH} , e) Ytterbiumtrifluorid YbF_3 . Die blaue Markierung entspricht der Zuordnung der Banden der Acetatgruppe, mit rot sind die Banden der Trifluoracetatgruppen markiert.

Die IR-Spektren für die beiden Acetate weisen die charakteristischen Banden im Bereich 1343-1452 cm^{-1} für die CH_3 -, C-H-Valenz- und -Deformationsschwingungen, die C-O-Valenzschwingungen (959-1048 cm^{-1}) und die OCO-Deformationsschwingungen im Bereich 509-686 cm^{-1} auf. Im ATR-IR-Spektrum der nach der Umsetzung mit TFA erhaltenen Verbindung **2** sind nur die Banden der C-O-Valenzschwingung der Ausgangsverbindung Ytterbiumacetat zu erkennen. Die Umsetzung mit TFA, welche kovalent als Trifluoracetat am Ytterbium koordiniert ist, führt zur Ausbildung der für TFA erwarteten Banden der asymmetrischen (1722, 1649 und 1619 cm^{-1}) und symmetrischen (1468 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingung, der CF_3 -, C-F-Valenzschwingung (1186, 1142 cm^{-1}) und den Bereich zwischen 720-860 cm^{-1} , in dem sich die C-C-Valenzschwingungsbanden (846 cm^{-1}), CF_3 -Valenz- und -Deformationsschwingungen (798, 725, 689 cm^{-1}) und die OCO-Deformationsschwingung (730 cm^{-1}) finden. Beim Vergleich der Struktur der Verbindung **2** mit dem dazugehörigen IR-Spektrum finden sich wie erwartet die Banden der Acetatgruppe wieder, die bezüglich ihrer Intensität im Vergleich zur Ausgangsverbindung $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ weniger ausgeprägt sind bzw. im Falle der C-H-Valenz- und -Deformationsschwingungen und OCO-Deformationsschwingungen im Spektrum von **2** gar nicht mehr vorhanden sind. Gleichzeitig sind sehr intensive Banden der Trifluoracetatgruppen zu erkennen, was auf das Vorhandensein von Acetat- und Trifluoracetatgruppen am Ytterbiumatom entsprechend der Struktur hindeutet. Nach unterstöchiometrischer Fluorierung der Verbindung **2** zeigt das IR-Spektrum die zu erwartenden Banden der Trifluoracetatgruppe, wobei die Banden der symmetrischen und asymmetrischen C-O-Valenzschwingung (1478 cm^{-1} und 1695, 1675, 1612 cm^{-1}) sich von denen von **2** unterscheiden. Die Schwingungsbanden der Acetatgruppe sind jedoch nicht zu erkennen, was darauf deutet, dass die Acetatgruppe zuerst substituiert wird.

Ergänzend wurde für das stöchiometrisch umgesetzte Produkt ebenfalls ein ATR-IR-Spektrum aufgenommen. Mit zunehmendem Fluoridgehalt werden auch die Trifluoracetatgruppen substituiert, was sich in der Abnahme der Intensität der C-F-Valenzschwingungsbanden bei 1186, 1142 cm^{-1} und der asymmetrischen C-O-Valenzschwingungsbande äußert. Parallel dazu sind die symmetrische C-O-Schwingungsbande bei 1468 cm^{-1} und die C-C-Valenzschwingungsbande (846 cm^{-1}), die CF_3 -Valenz- und -Deformationsschwingungen (798, 725, 689 cm^{-1}) und die OCO-Deformationsschwingung (730 cm^{-1}) der Trifluoracetatgruppe im Spektrum nicht mehr vorhanden. Aus dem Vergleich dieser Spektren wird deutlich, dass die Acetatgruppe des Präkursors **2** zuerst substituiert wird und im Xerogel, als Resultat der unterstöchiometrischen Fluorierung, nur die Trifluoracetatgruppe kovalent am Ytterbium koordiniert ist. Aufgrund der viel höheren Nukleophilie der Acetatgruppe im Vergleich zur Trifluoracetatgruppe wäre zuerst eine Substitution der Trifluoracetatgruppe durch Fluoridionen zu erwarten. Die Nukleophilie der Säureanionen kann als umgekehrt proportional zur Säurestärke, die für Essigsäure mit $\text{pK}_\text{S} = 4.76$, für Trifluoressigsäure mit $\text{pK}_\text{S} = 0.23$ und für wässrige HF-Lösungen mit $\text{pK}_\text{S} = 3.14$ angegeben ist, angenommen werden. Demnach ist das Acetation das wesentlich stärkere Nukleophil. Die Nukleophilie des Trifluoracetats ist durch den elektronenziehenden Effekt stark

herabgesetzt, wodurch es durch das bessere Nukleophil (F^-) prinzipiell substituiert werden könnte. Allerdings können die Anionen der schwächeren Säure entsprechend der klassischen Regel, dass die stärkere Säure die schwächere aus ihrem Salz verdrängt, substituiert werden. Aufgrund der ATR-IR-Spektren kann geschlussfolgert werden, dass in diesem Fall diese Regel dominiert. Die stärkere Säure (HF) verdrängt das Anion der schwächeren Säure (Essigsäure) aus ihrem Salz, wodurch anzunehmen ist, dass das aus dem transparenten Sol erhaltene Xerogel keine Acetatgruppen enthält, sondern lediglich Trifluoracetatreste als Folge der unterstöchiometrischen Fluorierung. Dies bestätigt auch die thermische Aufnahme in Abbildung 39, in der im Zuge der thermischen Zersetzung Fragmente der nicht umgesetzten Trifluoracetatgruppe ($m/z=69$ (CF_3^+)) detektiert werden. Die Thermoaufnahme belegt zudem die Abspaltung von Wasser ($m/z=18$) im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C. Dies deutet auf die Koordination von Wassermolekülen entweder als Solvatmoleküle oder aber als einzähnig koordinierte Liganden am Ytterbiumatom hin. Generell ist es schwierig, allein anhand von IR-Spektren und Thermoaufnahmen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur des Produktes zu ziehen. Zudem ist, wie bereits erwähnt, das Produkt röntgenamorph und paramagnetisch, was die Charakterisierungsmethoden einschränkt. Eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse würde die notwendigen Informationen über die strukturelle Zusammensetzung der Solpartikel liefern. Es war jedoch nicht möglich aus dem Solzustand einen Einkristall zu erhalten. Durch einen Lösungsmittelaustausch ist es aber gelungen Einkristalle zu erhalten und deren Struktur zu bestimmen. Dabei wurde das Methanol durch Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA), ein hoch siedendes Dimethacrylat, welches häufig Anwendung in Dentalmaterialien findet, unter vermindertem Druck ausgetauscht. Nach ungefähr einer Woche konnten farblose Kristalle isoliert werden. Die Verbindung der Zusammensetzung $Yb_6F_8(CF_3COO)_{10}(H_2O)_6 \cdot 2$ TEGDMA (**3**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/c1$ mit den Gitterparametern $a=12.2187(13)$ Å, $b=25.496(2)$ Å, $c=14.7772(18)$ Å und $\beta=113.20(1)^\circ$, $V=4231.19(81)$ Å³, $Z=2$. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (Abbildung 42).

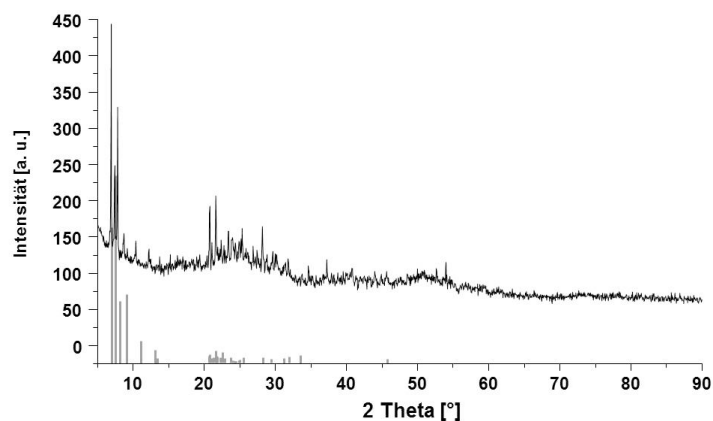


Abbildung 42.: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms der Verbindung 3 (oben) mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (unten).

Als Strukturmerkmal bilden die sechs Ytterbium(III)-atome eine Oktaedereinheit (Abbildung 43). Die Yb-Yb-Abstände von 3.7476(5)-3.8900(2) Å weisen auf eine leichte Verzerrung des regulären Oktaeders hin. Die acht Dreiecksflächen des Yb₆-Oktaeders sind durch 8 μ_3 -Fluoratome überbrückt. Das μ_3 -Fluoratom verbrückt über die Dreiecksfläche zu je drei Ytterbiumatomen mit Yb-F-Abständen zwischen 2.2394(2) und 2.4838(2) Å. Weiterhin werden die Ytterbiumatome von insgesamt 10 bidentaten Trifluoracetatgruppen miteinander verbrückt. Ähnliche Strukturmerkmale von Trifluoracetatfluoriden mit bidentat verbrückenden Trifluoracetatoliganden und μ_3 -Fluoratomen finden sich in den entsprechenden Kristallstrukturen des Mg^{II} und Al^{III} wieder.[5],[132] An jedem der sechs Ytterbiumatome ist zusätzlich ein Wassermolekül als einzähniger Ligand koordiniert. Damit besitzen die vier äquatorialen Ytterbiumatome die Koordinationszahl 8 und die zwei axialen Ytterbiumatome die Koordinationszahl 9. Die Ytterbiumatome mit KZ=9 besitzen eine Yb-O-Bindungslänge von 2.3951 Å, die Ytterbiumatome mit KZ=8 weisen kürzere Yb-O-Bindungslängen von 2.2906 und 2.2709 Å auf.

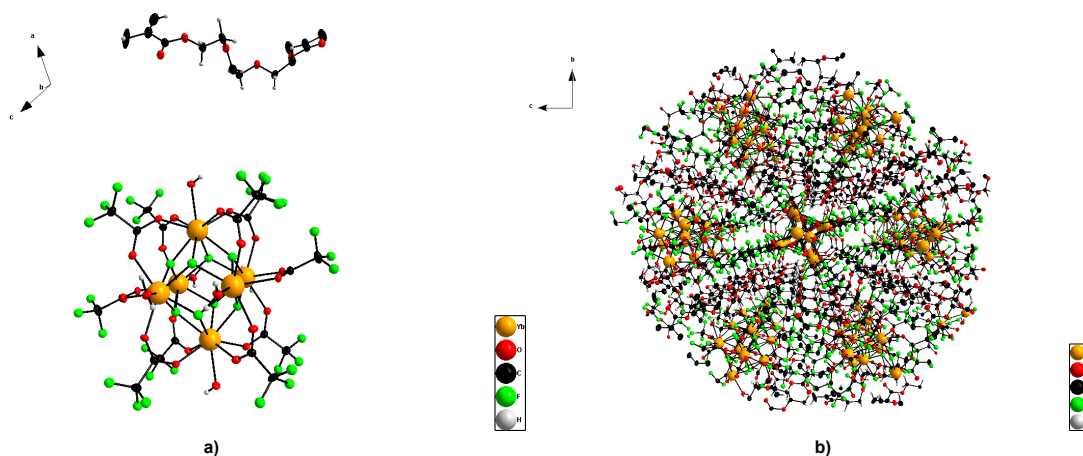


Abbildung 43.: a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 3 zur Veranschaulichung des oktaedrischen Aufbaus, b) Darstellung des Packungsmusters von 3 entlang der (100)-Richtung.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Festkörperstruktur haben die TEGDMA-Solvatmoleküle. Vier TEGDMA-Moleküle bilden mit den vier an den äquatorialen Ytterbiumatomen koordinierten Wassermolekülen insgesamt acht Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei ist immer ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls zu einem Sauerstoff des TEGDMA ausgerichtet, das andere Wasserstoffatom zum Sauerstoff des anderen TEGDMA-Moleküls. Die axialen Wassermoleküle bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die O-H \cdots O-Bindungslängen liegen zwischen 2.7052(7) und 2.8462(3) Å. Diese mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den TEGDMA-Molekülen und Wasserliganden üben einen stabilisierenden Effekt auf die Kristallstruktur aus, weswegen vermutlich auch Einkristalle isoliert werden konnten. TEGDMA ist ein hoch siedendes Lösungsmittel (>250 °C), die Kristalle sind deshalb außerhalb der Mutterlauge luftstabil. Diese Struktureinheit der Verbindung **3** mit Yb₆-Oktaedern, in denen die Ytterbiumatome über bidentate Trifluoracetatgruppen und μ_3 -verbrückende Fluoratome miteinander verknüpft sind und ein Wassermolekül als einzähnigen Liganden enthalten, könnte einen Hinweis auf die Struktur des Sol-Gel-Produktes liefern, da die Vorhersagen bezüglich des Fehlens der Acetatgruppe, des Vorhandenseins von Trifluoracetatgruppen und der Koordination von Wassermolekülen mit Hilfe der Thermoanalyse und Infrarotspektroskopie bereits erfolgten. Dafür spricht auch die Tatsache, dass der Lösungsmittelaustausch von Methanol zum TEGDMA einige Tage nach der Fluorierung stattgefunden hat. Das heißt die Solpartikel müssten zu diesem Zeitpunkt bereits gebildet worden sein. Es ist anzunehmen, dass der Keimbildungs- und Keimwachstumsprozess bis zu diesem Zeitpunkt weitestgehend abgeschlossen sind. Auch der Prozess der Ostwald-Reifung, im Zuge dessen sich die kleinen Keime zu Gunsten des Wachstums großer Kristalle auflösen, ist aufgrund des im Vergleich zu Methanol hydrophoben und viskosen TEGDMA nicht sehr wahrscheinlich. Vielmehr ist die Kristallisation und Stabilität der Verbindung **3** auf den stabilisierenden Einfluss des TEGDMA

zurückzuführen. In Abbildung 44 sind das Röntgenpulverdiffraktogramm der Kristalle von **3**, und im Vergleich dazu die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 250 und 400 °C getemperten Kristalle dargestellt. Der bei Raumtemperatur erhaltene Kristall **3** weist das zu erwartende Diffraktogramm auf (vgl. Abb. 42). Nach Temperung bei 250 °C bildet sich allerdings eine amorphe Phase aus. Dies deutet darauf hin, dass sich nach thermischer Behandlung die gut kristalline Verbindung **3** in eine amorphe Phase umwandelt. Dies ist auch der Temperaturbereich, bei dem TEGDMA zersetzt wird. Es scheint, dass die kristalline Anordnung der Festkörperstruktur destabilisiert wird, wenn TEGDMA durch thermische Zersetzung aus dem System entfernt wird. Die C,H,N-Elementaranalyse bestätigt zudem, dass der Großteil der Organik entfernt worden ist. Ob es sich bei der entstandenen Phase um die zuvor diskutierte Struktur des Xerogels handelt, kann nicht eindeutig belegt werden. Nach thermischer Behandlung der Verbindung **3** bei 400 °C bilden sich Reflexe des orthorhombischen YbF₃ aus, was auf eine Zersetzung der Trifluoracetatgruppen und die Bildung des stabilen YbF₃ bei höheren Temperaturen schließen lässt. Damit verhält sich die kristalline Verbindung **3** bei höheren Temperaturen wie das aus der Sol-Gel-Synthese erhaltene amorphe Xerogel (vgl. Abb. 38). Die Temperung der bei 250 °C erhaltenen amorphen Phase bei 400 °C führt zum gleichen Diffraktogramm des YbF₃. Somit kann diese amorphe Phase als eine Art Zwischenstufe in der thermischen Umwandlung von **3** zum YbF₃ angesehen werden.

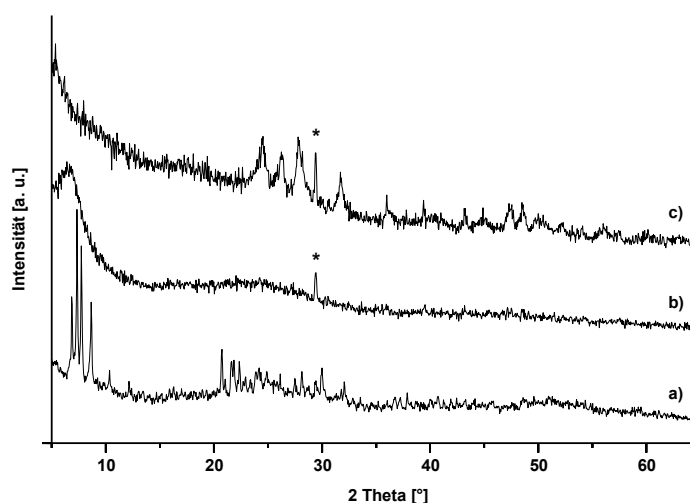


Abbildung 44.: Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) der Verbindung **3** (a), nach thermischer Behandlung dieser bei 250 °C (b) und 400 °C (c). Die Reflexe vom Probenhalter sind mit * markiert.

Da alle bisher erwähnten Ytterbium(III)-Verbindungen paramagnetisch sind, können Kernresonanzexperimente nicht angewendet werden. Aus diesem Grund spielt die IR-Spektroskopie eine wichtige Rolle bei deren Untersuchung. Es kann zusätzlich zu den bereits oben diskutierten Informationen ein Zusammenhang zwischen der Lage der C=O-Valenzschwingungsbanden im IR-

Spektrum und der Art der Trifluoracetatkoordination festgestellt werden. Diese Beziehung erlaubt es, Strukturvorschläge für röntgenographisch nicht zugängliche Verbindungen zu machen, wie im Fall des aus dem Sol erhaltenen Xerogels. Ein Carboxylatanion kann unterschiedlich an ein Metallzentrum koordinieren: als einzähniger Ligand, als zweizähniger (chelatisierender) Ligand und als verbrückender Ligand. Nach Deacon und Phillips[133] kann aus der Wellenzahldifferenz der asymmetrischen und symmetrischen C=O-Valenzschwingung ($\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{CO}_2)$) auf die Art der Ligandenkoordination geschlossen werden. Für die Trifluoracetatgruppe in ionischen Verbindungen beträgt die Wellenzahldifferenz $\Delta \sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Demnach sollten im Vergleich dazu einzähnig koordinierte Trifluoracetatliganden eine kleinere und chelatisierende oder verbrückende Liganden eine größere Wellenzahldifferenz aufweisen. Die Wellenzahldifferenzen $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{CO}_2)$ der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind in Tabelle 10 dargestellt, die entsprechenden ATR-IR-Spektren befinden sich im Anhang, Abbildung A2. Die Kristallstrukturen der Verbindungen **2** und **3** konnten im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich gelöst werden. Zur Ergänzung wurde die Kristallstruktur des Ytterbiumtrifluoracetat-Trihydrats herangezogen. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und ist isostrukturell zu den bekannten $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Tr, Pr, Gd, Tm}$. [127], [134], [128], [135] Zwei Ytterbiumatome sind demnach über vier verbrückend angeordnete Trifluoracetatoliganden zu Dimeren verknüpft, an die beidseitig endständig ein einzähniger Trifluoracetatoligand sowie drei Wassermoleküle koordiniert sind. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass Verbindungen mit $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{CO}_2) < 205 \text{ cm}^{-1}$ über Trifluoracetatoliganden verfügen, die eine verbrückende Koordination aufweisen. Demnach weisen Verbindungen mit $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{CO}_2) > 205 \text{ cm}^{-1}$ auf eine einzähnige Trifluoracetatkoordination hin. Die Zuordnung über die Wellenzahldifferenzen der C=O-Valenzschwingungen stimmt mit den kristallographischen Befunden überein. Verbindung **3** weist ausschließlich verbrückende Trifluoracetatoliganden auf, wobei die Wellenzahldifferenz mit 219 cm^{-1} höher als erwartet ist. Dies kann mit der Erhöhung der Koordinationszahl der Ytterbiumatome der Verbindung **3** erklärt werden. Dort weisen die Ytterbiumatome die Koordinationszahl 8 und 9 auf, während die Ytterbiumatome der anderen Verbindungen die Koordinationszahl 8 besitzen. Ausgehend von diesem Zusammenhang zwischen der Wellenzahldifferenz und der Art der Trifluoracetatkoordination kann ein Vorschlag für die Koordination der Trifluoracetatgruppen im Xerogel gemacht werden. Die für diese Verbindung berechneten Wellenzahldifferenzen weisen demnach auf eine verbrückende Koordination der Trifluoracetatoliganden hin.

Tabelle 10: Die Frequenzen der asymmetrischen und symmetrischen C=O-Valenzschwingung, die daraus berechnete Wellenzahldifferenz und die Zuordnung der Art der Koordination der Trifluoracetatgruppe auf Basis röntgenographischer Ergebnisse. Die vermutete Koordinationsart der unbekannten Struktur ist in Klammern gesetzt. Alle Ergebnisse stammen aus der vorliegenden Arbeit.

	$\nu_{as}(\text{C=O}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_s(\text{C=O}) [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta [\text{cm}^{-1}]$	Koordination der Trifluoracetatgruppen
Yb(CF₃COO)₃ · 3H₂O	1727 1665 1615	1475, 1460	252, 267 190, 205 140, 155	einzähnig verbrückend verbrückend
2	1649 1619	1468	181 151	verbrückend verbrückend
Xerogel	1680 1618	1478	202 140	(verbrückend) (verbrückend)
3	1691 1660 1625	1472	219 188 153	verbrückend verbrückend verbrückend

Grundsätzlich ist es schwierig nur auf Basis der Ergebnisse der Infrarotspektroskopie und Thermoanalyse eine präzise Zusammensetzung einer röntgenamorphen und paramagnetischen Verbindung zu definieren und einen Strukturvorschlag zu machen. Festgehalten werden kann, dass die über die Sol-Gel-Synthese hergestellten unterstöchiometrisch fluorierten Partikel keine Acetatoliganden, sondern Trifluoracetatoliganden mit einer verbrückenden Koordination besitzen. Zudem ist die Koordination von einzähnigen Wassermolekülen an Ytterbiumatome wahrscheinlich. Es gibt Hinweise, dass die Oktaederstruktur mit μ_3 -verbrückenden Fluoratomen in den Solpartikeln des methanolischen Sols bereits vorgebildet ist und erst im TEGDMA auskristallisiert (Verbindung **3**). Allerdings besteht die Möglichkeit, dass aufgrund seiner Größe und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Geometrie isolierter Yb₆-Oktaeder im TEGDMA bevorzugt ist. In Abwesenheit von TEGDMA ist auch die Ausbildung einer Kettenstruktur, wie sie im Präkursor **2** existiert, möglich. Die Kettenstruktur hat oft eine Erhöhung der Koordinationszahl zur Folge, die von Ytterbium angestrebt wird. Wenn Fluor als Substituent eingeführt wird, kann sich die Molekülgeometrie stark ändern, denn Fluor bildet zum einen starke Wasserstoffbrückenbindungen aus, die zu einer Gesamtstabilisierung der Struktur beitragen können. Zum anderen kann das Fluorid sowohl als μ -verbrückendes Element als auch als terminal gebundenes Fluoratom vorliegen.[5],[136],[137],[138] Aus den Festkörper-MAS-NMR-Experimenten könnte man zwischen verschiedenen gebundenen Fluoratomen differenzieren und ebenso Informationen über die chemische Umgebung dieser bezüglich partieller Sauerstoffkoordination erhalten. Auch Aussagen über mögliche partiell koordinierte Wassermoleküle oder Hydroxidionen wären mit Hilfe der NMR möglich. Ferner könnten weitere lokale Strukturen mittels der NMR nachgewiesen werden und anhand der Linienverbreiterung wären Aussagen über die Kristallinität dieser möglich. Jedoch sind alle hier genannten Ytterbium(III)-Verbindungen paramagnetisch und daher für NMR-Untersuchungen nicht

geeignet. Ohne eine Kristallstruktur sind Aussagen bezüglich des Mechanismus der Fluorolyse des Präkursors **2** nur eingeschränkt möglich. Aufgrund des Fehlens der Acetatgruppe kann von einer Substitution dieser durch Fluoridionen ausgegangen werden. Ungeachtet dessen können ohne ausreichende Charakterisierung des Produktes hinsichtlich seiner Struktur und den Nachweis möglicher lokaler Festkörperstrukturen, die eventuell als Zwischenstufen angesehen werden können, keine Rückschlüsse auf den Mechanismus der Fluorolyse geschlossen werden.

4.3 Solalterung

Der Alterungsprozess spielt auch im Ytterbium-System eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zu SrF_2 -Solen stellt nicht die Gelierung, sondern die Agglomeration der Solpartikel ein Merkmal des Solalterungsprozesses dar. Diese Agglomerationstendenz, die bei höher konzentrierten Solen ausgeprägter ist, hat einen großen Einfluss auf die Stabilität der Sole. Während das niedrig konzentrierte 0.1 M Sol über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren keine Anzeichen der Solalterung, wie z. B. Gelierung, Eintrübung oder gar eine Änderung der Viskosität aufweist, ist das 1 M Sol bereits nach ca. 3-4 Monaten eingetrübt, was auf die Bildung größerer Agglomerate hindeutet. Die mittels DLS ermittelten Größenverteilungen der hydrodynamischen Partikeldurchmesser zweier unterschiedlich alter 1 M Sole bestätigen diese Annahme (Abb. 45). Die intensitätsgewichtete Größenverteilung des eine Woche alten Sols zeigt zwei Maxima bei 3 und ca. 70 nm. Das 4 Monate alte Sol zeigt nur ein Maximum bei ca. 70 nm. Unmittelbar nach der Fluorierung sind demnach zwei Größenklassen an Solpartikeln vorhanden. Da die größeren Partikel in der intensitätsgewichteten Darstellung überschätzt werden, kann angenommen werden, dass die kleineren Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 3 nm in der Überzahl sind. Mit fortschreitender Zeit trübt das hochtransparente 1 M Sol langsam ein. Es kann angenommen werden, dass in dieser Zeit die kleineren Partikel im Zuge der Minimierung ihrer Oberflächenenergie zu größeren Einheiten agglomerieren, um einen thermodynamisch stabilen Zustand zu erreichen. Nach 4 Monaten sind, entsprechend Abbildung 45, die kleineren Partikel ($d_{\text{hydr.}}=3\text{nm}$) allesamt zu größeren Einheiten ($d_{\text{hydr.}}=70\text{ nm}$) agglomeriert. Die Partikelgrößenverteilung lässt auf ein monodisperses Sol schließen, da nur ein Maximum in der Partikelgrößenverteilung erfasst worden ist. Mit zunehmender Zeit trübt das Sol immer mehr ein bis ein bestimmter Grad an Trübung erreicht ist und nach ca. 6 Monaten eine langsame Sedimentation beobachtet werden kann. Währenddessen liegt das 0.1 M Sol hinsichtlich seiner Transparenz und niedrigen Viskosität unverändert stabil vor. Dies ist damit zu erklären, dass aufgrund des großen Unterschieds in den Solkonzentrationen, die Anzahl an Feststoffpartikeln in 1 M Sol wesentlich größer ist als im 0.1 M Sol. Zudem weist das 1 M Sol kleinere Partikel auf als das 0.1 M Sol (vgl. Abb. 37). Sowohl die kleineren Partikeldurchmesser als auch die größere

Partikelkonzentration begünstigen die Agglomerations Tendenz des 1 M Sols im Vergleich zum 0.1 M Sol. Die Agglomerationswahrscheinlichkeit hängt mit der Kollisionshäufigkeit der Partikel zusammen und diese steigt mit zunehmenden interpartikulären Wechselwirkungen. Folglich treten beim 0.1 M Sol, im Vergleich zu Solen höherer Konzentration, weniger Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auf und die Agglomeration erfolgt langsamer, obgleich nach ca. 2 Jahren keine Veränderung in der Transparenz, der dynamischen Viskosität oder den hydrodynamischen Partikeldurchmessern zu verzeichnen sind.

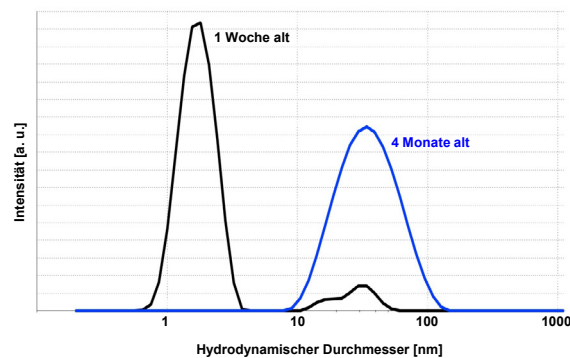


Abbildung 45.: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung eines 1 M Sols zu verschiedenen Alterungszeitpunkten.

Wie bereits erwähnt, lassen sich NMR- und Röntgenmethoden bei diesen Systemen nicht anwenden, daher wurde die IR-Spektroskopie verwendet, um Informationen über mögliche strukturelle Änderungen mit zunehmender Alterungszeit zu gewinnen. Abbildung 46 zeigt die ATR-IR-Spektren der Xerogele, erhalten aus einem transparenten 0.1 M Sol, einem transparentem 1 M Sol, einem trüben 1 M Sol und dem Präzipitat nach der Sedimentation. Die ATR-IR-Spektren zeigen die zu erwartenden Banden der Trifluoracetatgruppen (vgl. Abb. 41). Die Banden bei 1690 bis 1612 cm^{-1} und 1477 cm^{-1} können der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung der Carbonylgruppe zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 1142 bis 1202 cm^{-1} liegen die Grundschwingungen, die den C-F-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Bei Vergleich der IR- Spektren sind keine Veränderung bezüglich der Verschiebung von Schwingungsbanden oder Intensitätsunterschiede zu beobachten, so dass geschlussfolgert werden kann, dass die Eintrübung der Sole und die Zunahme der Partikelgröße vielmehr ein Ergebnis des Agglomerationsprozesses sind, verursacht durch die oben diskutierten physikalischen Faktoren, als eine Folge einer Änderung in der chemischen Struktur der Partikel mit der Zeit darstellt.

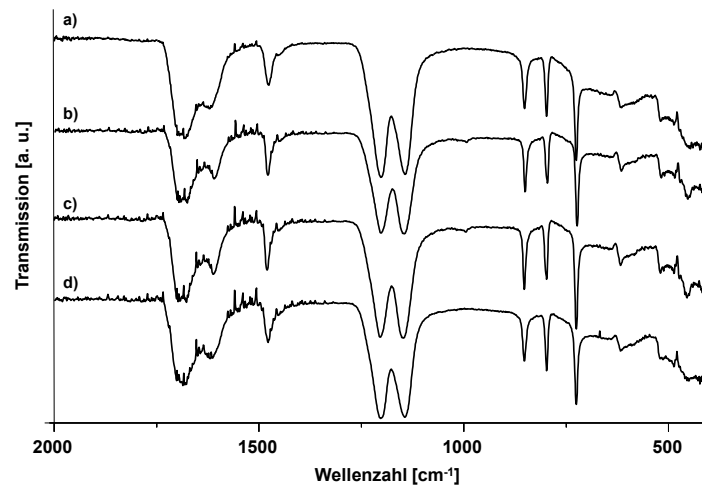


Abbildung 46.: ATR-IR-Spektren des Xerogels, erhalten aus dem transparenten 0.1 M Sol (a), aus dem transparenten 1 M Sol erhaltenen Xerogel (b), dem eingetrübten 1 M Sol (c) und dem Präzipitat nach Sedimentation des 1 M Sols (d).

Weiterhin kann in kolloidalen Dispersionen der Prozess der Ostwald-Reifung ebenfalls eine Rolle spielen. Nach Beendigung des Partikelbildungsprozesses, d.h. nach Abbau der Übersättigung, finden Wachstumsprozesse statt. Das resultierende Wachstum kann zum einen durch interpartikuläre Agglomeration und/oder durch Ostwald-Reifung erfolgen. Das 1 M Sol weist mit den hydrodynamischen Partikeldurchmessern von 3 und 70 nm sowohl große als auch sehr kleine Solpartikel auf, die eine erhöhte Löslichkeit gegenüber größeren Partikeln zeigen. Dieser Löslichkeitsunterschied kann zum Prozess der Ostwald-Reifung führen. Wenn die kritische Übersättigung für die Keimbildung überschritten wird, erfolgt eine spontane Nukleation von Keimen, die schnell zu Partikeln heranwachsen. Bei hohen Anfangskonzentrationen führt die schnelle Übersättigung zur Bildung polydisperser Partikel. Bei hohen Übersättigungen ist die Löslichkeit aller Partikel, auch der kleinen, so gering, dass sie stabil vorliegen. Mit zunehmendem Abbau der Übersättigung, d.h. einer zunehmenden Feststoffkonzentration, werden die kleineren Partikel aufgrund ihrer höheren Löslichkeit instabil und lösen sich auf. Die Auflösung kleinerer Kristallite führt zum Wachstum größerer. Die Unterschiede in den Löslichkeiten der größeren und kleineren Partikel nehmen mit zunehmender Partikelgröße zu. Infolgedessen nimmt die Geschwindigkeit der Umlösung mit zunehmender Partikelgröße stark ab. Das 0.1 M Sol weist hydrodynamische Partikelgrößen von 10 und 220 nm auf. Damit sind sie wesentlich größer als beim 1 M Sol. Die Ursache dafür wurde bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert. Die Tatsache könnte neben dem Konzentrationsunterschied u.a. eine Erklärung dafür liefern, warum die hydrodynamischen Partikelgrößen des 0.1 M sich nach 2 Jahren nicht merklich änderten und weder Eintrübung noch Sedimentation zu beobachten waren. Im 1 M Sol hingegen bilden sich kleinere Partikel, wobei die kleinsten ($d_{\text{hydr.}} = 3\text{ nm}$) in der Überzahl sind.

Im Laufe der Zeit und nach Abbau der Übersättigung könnten sich die kleinsten Partikel zu Gunsten des Wachstums größerer Partikel aufgelöst haben. Nach 4 Monaten werden nur noch die größeren Partikel ($d_{\text{hydr.}}=70$ nm) im DLS detektiert. Parallel dazu wird die Eintrübung des 1 M Sols beobachtet. Ein Argument, welches oftmals gegen die Ostwald-Reifung aufgeführt wird, ist die geringe Löslichkeit der *nano*-Metallfluoride, vor allem in alkoholischen Systemen.[107],[132] Auch YbF_3 gilt im wässrigen System als unlösliche Verbindung, weswegen davon auszugehen ist, dass seine Löslichkeit im alkoholischen System entsprechend noch viel kleiner ist. Das Produkt der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese ist allerdings nicht YbF_3 , sondern ein Ytterbiumfluoridtrifluoracetat, dessen Struktur bislang nicht bekannt ist. Aussagen bezüglich seiner Löslichkeit sind deshalb nicht möglich. Zudem wird die Synthese des Präkursors **2** aus dem Ytterbiumacetat sowie die Fluorierung *in situ* durchgeführt, so dass während der Synthese sowohl Essigsäure als auch Trifluoressigsäure freigesetzt werden, die eine Erniedrigung des pH-Wertes verursachen, was zu einer besseren Löslichkeit des nanoskaligen Feststoffs führen kann. Einen Hinweis auf die Ostwald-Reifung liefert die Röntgenpulverdiffraktometrie. Alle Xerogele, die aus transparenten Solen jeglicher Konzentration erhalten wurden, sind röntgenamorph, d. h. Reflexe sind in den entsprechenden Diffraktogrammen nicht zu beobachten (vgl. Abb. 38). Das Xerogel des nach 4 Monaten eingetrübten 1 M Sols weist jedoch im XRD einige Reflexe auf, die weder YbF_3 noch $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden können (siehe Abb. 47). Die Reflexe sind nicht gut ausgebildet und weisen nur eine geringe Intensität auf, deuten aber auf das Vorhandensein einer kristallinen Phase hin. Die thermische Behandlung dieser Phase in einem Temperaturbereich von ca. 200-500 °C liefert zunächst die Ausbildung der zu erwartenden Reflexe des orthorhombischen YbF_3 . Damit verhält sich das aus dem trüben Sol erhaltene Xerogel wie das Xerogel, welches aus transparenten Solen erhalten wird. Bei höheren Temperaturen (> 500 °C) werden im Diffraktogramm erwartungsgemäß Reflexe einer Ytterbiumoxofluorid-Phase sichtbar (vgl. $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ PDF: 80-1125).[131]

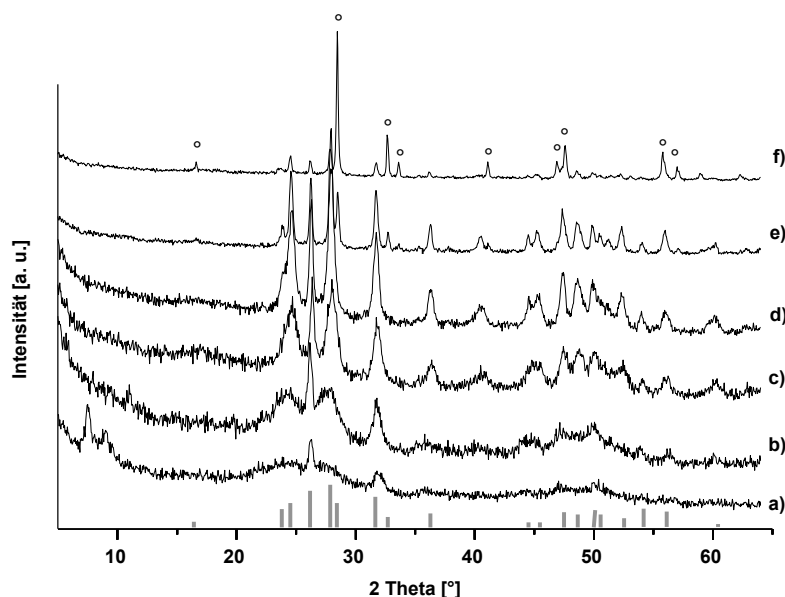


Abbildung 47.: Röntgenpulverdiffraktogramme des Xerogels, erhalten aus einem trüben 1 M Sol (ca. 4 Monate alt) nach thermischer Behandlung bei (a) 60 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C und (f) 600 °C. Mit ° gekennzeichnete Reflexe sind der Ytterbiumoxofluorid-Phase zugeordnet (vgl. Y₆O₅F₈ PDF: 80-1125). Die erwartete Reflexlage des YbF₃ ist als Balkendiagramm dargestellt (PDF: 034-0102).

Aus dem Diffraktogramm kann geschlossen werden, dass neben der beobachteten Eintrübung des transparenten Sols und der ermittelten Zunahme der hydrodynamischen Partikeldurchmesser auch eine Zunahme in der Kristallinität der Solpartikel stattfindet. Am deutlichsten wird die Zunahme der Kristallinität der Solpartikel in der HRTEM-Aufnahme (Abb. 48) sichtbar. Während in der HRTEM-Aufnahme des in transparentes Sol getauchten TEM-Netzes (vgl. Abb. 40) keine Netzebenen erkennbar sind, was die röntgenamorphe Phase untermauert, zeigt die HRTEM-Aufnahme des in trübes Sol getauchten Netzes eindeutig Partikel, die über ihren gesamten Partikelkörper Netzebenen aufweisen. Die auf dem TEM-Netz gebildete Schicht an Partikeln ist sehr dicht und zeigt einen sehr hohen Kontrast, was bei einem Yb-haltigen Sol zu erwarten ist. Es sind große Bereiche zu erkennen, die ähnlich orientiert sind. Insgesamt sind die Partikel stark agglomeriert und die Größe der Agglomerate kann auf < 170 nm geschätzt werden. Die Netzebenen lassen auf eine kristalline Struktur schließen, wobei die gemessenen Netzebenenabstände von $d=0.313$ nm und $d=0.258$ nm weder YbF₃ noch Yb(CF₃COO)₃ · 3 H₂O zugeordnet werden können.

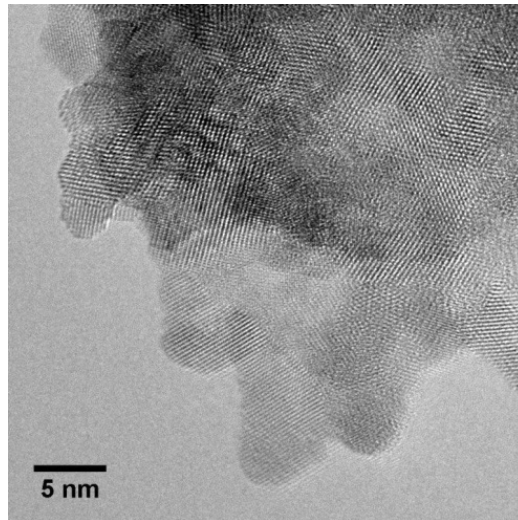


Abbildung 48.: HRTEM-Aufnahme eines eingetrübten 1 M Sols.

Die Umwandlung vom amorphen zum kristallinen Festkörper tritt in der Regel bei höheren Temperaturen im Bereich $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf und wird durch Verfahren wie dem einfachen Kalzinieren oder dem Hydrothermalverfahren realisiert, wobei mit steigender Kalzinierungstemperatur der kristalline Phasenanteil durch fortschreitende Kristallisation von amorphem Material ansteigt. Sowohl das Sol als auch das Xerogel wurden allerdings bei Temperaturen nicht höher als $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ behandelt, so dass die Temperatur in diesem Fall keinen Einfluss auf das Kristallwachstum haben sollte. Es ist auch nicht bekannt, dass unter Normalbedingungen und als Folge der Agglomeration von kleinen amorphen Partikeln die größeren Agglomerate einen gewissen Grad an Kristallinität aufweisen. Vielmehr kann die Ausbildung der Kristallinität, zusammen mit der Beobachtung der Zunahme der Partikelgröße aus den DLS-Messungen, auf die Bildung größerer Primärpartikel oder Kristallite zurückgeführt werden. Das Wachsen größerer Partikel oder Kristallite zu Ungunsten der kleineren und die damit verbundene Reduzierung der Grenzflächenenergie kann nur durch die Auflösung kleinerer Partikel oder Kristallite erfolgen und stellt somit den Prozess der Ostwald-Reifung dar. Doch die Bildung einer partiell kristallinen Phase muss nicht zwangsläufig ein Hinweis auf Kristallitwachstum sein. Eine Agglomeration von kleineren Partikeln gefolgt von Umstrukturierungsprozessen, wie sie im SrF_2 - und MgF_2 -Systemen beobachtet werden, vermag ebenfalls zur Ausbildung einer partiell kristallinen Phase zu führen, die hier mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und TEM nachgewiesen werden konnte. Mit zunehmendem Alter der Sole ändert sich demnach die hydrodynamische Partikelgröße und Kristallinität der Partikel. Eine Änderung in der Kristallitgröße kann aufgrund der Amorphizität der Partikel nicht belegt werden. Desweiteren kann aus dem Vergleich der IR-Spektren (Abb. 46) geschlossen werden, dass sich die Struktur des Produkts mit der Zeit nicht ändert. Obwohl ein gewisser Kristallinitätsgrad der Phase durch Ausbildung von Reflexen und Netzebenen gezeigt werden kann, konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Einkristalle erhalten werden.

Die Solalterung hängt demnach stark von der Konzentration der Sole ab und kann aufgrund der Zunahme der Partikelgröße und der Erhöhung der Kristallinität als Ergebnis von Umstrukturierungsprozessen angesehen werden, wobei der Prozesses der Ostwald-Reifung nicht ausgeschlossen werden kann.

4.4 Herstellung von transparenten Yb-basierten Nanokompositmaterialien

In Hinblick auf potentielle Anwendungen in der Zahnmedizin, vor allem als anorganischer Füllkörper in Dentalkompositen, ist es von großem Interesse, dass die nanoskaligen anorganischen Partikel eine gute Kompatibilität zu der organischen Matrix besitzen. Genauer genommen ist dies eine der wichtigsten Anforderungen an das Material. Das primäre Ziel bleibt demnach die Herstellung von Nanokompositmaterialien in Form von transparenten Volumenkörpern. Es gibt verschiedene Möglichkeiten Nanokomposite herzustellen, einige davon wurden in Kapitel 2 bereits erwähnt. Ähnlich wie beim SrF_2 -System wurden auch für das Yb-System verschiedene Möglichkeiten der Herstellung von transparenten Nanokompositmaterialien untersucht. Dabei wurde ebenfalls das in der Dentalmedizin eingesetzte Dimethacrylat TEGDMA als organische Matrix verwendet.

Die erste Synthesemöglichkeit beschreibt den Weg der Verwendung transparenter Sole. Das transparente nanoskalige Ytterbiumfluoridtrifluoracetat-Sol wird dabei mit dem Monomer TEGDMA gemischt, das Lösungsmittel entfernt und anschließend das Material auspolymerisiert. Um den Verbrauch des Lösungsmittels Methanol zu reduzieren, wurde von höher konzentrierten Solen ($c > 0.5 \text{ M}$) ausgegangen. Die Einstellung des Feststoffgehalts im Monomer erfolge daher über die Konzentration und die Menge an eingesetztem Sol. Das Sol ist mit dem Monomer beliebig mischbar und unabhängig vom Feststoffgehalt konnten nach Entfernung des Lösungsmittels niedrig viskose, hoch transparente Dispersionen der Nanopartikel im TEGDMA erhalten werden. Anders als im SrF_2 -System wurde hier weder eine Gelierung noch eine Eintrübung beobachtet. Die Kompatibilität des anorganischen Füllkörpers zum Dimethacrylat ist demnach gegeben. Auch nach Polymerisation konnten hoch transparente Nanokomposite als Volumenkörper erhalten werden.

Die hier untersuchten Polymerisationsbedingungen spielen in Bezug auf den Erhalt transparenter Nanokomposite keine Rolle. Es wurde zum einen die thermische Polymerisation durchgeführt. Dabei wurden zu der transparenten Dispersion der Nanopartikel in TEGDMA geeignete Radikalstarter wie Dibenzoylperoxid (BPO) oder 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid (TPO) zugegeben und die Dispersion für einige Stunden bei 80°C erwärmt, um die verbliebene Menge an Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Die anschließende Aushärtung des Materials erfolgt bei Temperaturen zwischen $90\text{--}100^\circ\text{C}$. Die UV-Polymerisation erfolgte nach Zugabe des UV-Initiators TPO zu der

Dispersion mittels einer UV-Lampe (254-366 nm) innerhalb weniger Stunden. Beide Polymerisationsarten führten zu transparenten Nanokompositen. In Abbildung 49 sind die Volumenkörper der erhaltenen Yb-haltigen Nanokomposite dargestellt. Es konnten Festkörperanteile von bis zu 43 Gew.-% (bezogen auf Yb) in die organische Matrix eingebracht werden, ohne dass Verluste der Transparenz im ausgehärteten Volumenkörper zu verzeichnen waren. Selbst bei hohen Feststoffanteilen konnten weder eine Eintrübung noch Phasenseparation beobachtet werden, so dass angenommen werden kann, dass die Größe der Nanopartikel sich im unteren Nanometerbereich befindet und eine homogene Verteilung in der organischen Matrix erreicht wurde.

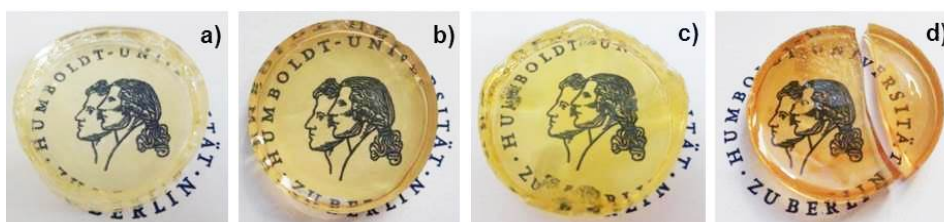


Abbildung 49.: Aufnahmen der transparenten Nanokomposite als Volumenkörper mit Feststoffanteilen von (a) 10 Gew.-%, (b) 20 Gew.-%, (c) 30 Gew.-% und (d) 40 Gew.-% an Ytterbium in PolyTEGDMA.

Anders als beim SrF_2 führt diese Synthese zu transparenten Materialien. Ein Grund dafür liegt in der Stabilität der Sole in verschiedenen Lösungsmitteln und dem unterschiedlichen Alterungsverhalten. Während das SrF_2 -Sol geliert, wird beim Ytterbiumfluoridtrifluoracetat-Sol erst nach Monaten eine Trübung beobachtet. Wie in Kapitel 3 erwähnt, geht die Gelierung der SrF_2 -Sole vorrangig auf den Einfluss des Lösungsmittels zurück, während die Eintrübung einen physikalischen Prozess darstellt und nur indirekt vom Lösungsmittel abhängig ist. Beide Sole sind mit dem Monomer beliebig mischbar, erst beim Entfernen des organischen Lösungsmittels tritt eine Erhöhung der Viskosität auf, was auf den Wechsel des Lösungsmittels und die nachfolgende Abnahme der Stabilität der SrF_2 -Nanopartikel in TEGDMA zurückzuführen ist. Die Partikelgröße scheint keinen Einfluss auf die Transparenz der Materialien zu haben, da die Yb-basierten Nanokomposite bei Verwendung sowohl von niedrigkonzentrierten als auch von hochkonzentrierten Solen, die sich, wie aus DLS-Messungen bekannt ist, in der Größe ihrer Solpartikel unterscheiden, eine hohe Transparenz aufweisen. Aus Erfahrungen u.a. im AlF_3 -System hat der nicht umgesetzte Trifluoracetatrest der Partikel einen Einfluss auf die Farbigkeit der Komposite, welche mit steigendem Anteil der Partikel an Intensität zunimmt.[132]

Da die Syntheseroute beim SrF_2 zu positiven Ergebnissen führte, wurde die direkte Synthese des Ytterbiumfluorids in Dimethacrylaten ebenfalls durchgeführt. Ytterbiumacetat wurde in TEGDMA suspendiert und anschließend mit methanolischer Fluorwasserstoffsäure umgesetzt. Nach Zugabe der

HF-Lösung entstand ein trübes Sol. Die Konzentration betrug 0.1 mol L^{-1} . Weiterhin wurde die Synthese mit 1-Methoxy-2-propanol (MiP) als organischem Lösungsmittel und TEGDMA in einem Verhältnis von TEGDMA/MiP=1:1 v/v, das bei SrF_2 -Solen zu guten Ergebnissen führte, untersucht. Auch in diesem System bildete sich eine trübe Suspension. Die Zugabe von einigen ausgewählten Stabilisatoren und Zusätzen führte auch hier zu keiner Aufklärung der Sole. Eine Übersicht über die verwendeten Zusätze ist in Tabelle 11 dargestellt. Vergleichbar zum SrF_2 -Xerogel lässt sich das aus transparenten Solen erhaltene Xerogel im reinen Dispersionsmittel TEGDMA nicht redispergieren. Auch die Zugabe von Stabilisatoren und Zusätzen führte zu keiner Aufklärung.

Tabelle 11: Übersicht über die eingesetzten Stabilisatoren bei der Synthese transparenter Kompositmaterialien.

Monomer	Zusätze	Menge an Zusätzen
TEGDMA	TFA	bis zu 3 eq
TEGDMA	Disperbyk [®] 111	keine Angabe
TEGDMA	Span [®] 80	bis zu 5 eq
TEGDMA/MiP	TFA	bis zu 3 eq
TEGDMA/MiP	Tween [®] 40	bis zu 5 eq

Die direkte Synthese im TEGDMA, analog zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Synthese transparenter Ytterbiumfluoridtrifluoracetat-Sole, führte unter Verwendung von Präkursor **2** lediglich bei einer Konzentration von 0.2 mol L^{-1} zu transparenten Solen und Kompositmaterialien. Dies entspricht einem Festkörperanteil von lediglich ca. 9 Gew.-% bezogen auf Yb. Sole höherer Konzentration weisen dagegen eine starke Trübung auf, die sich auch auf die ausgehärteten Materialien überträgt. Dies zeigt, dass die in diesem Kapitel entwickelte Synthese für die Herstellung transparenter Ytterbiumfluoridsole auch auf andere Lösungsmittel übertragbar ist. Die Stabilität der Sole hängt stark von der Konzentration dieser ab. In TEGDMA kann die Stabilität der Partikel aufgrund der im Vergleich zu Methanol höheren Viskosität und geringeren Hydrophilie begrenzt sein, so dass jede Partikelkollision zur Agglomeration führt, da bei höheren Konzentrationen die Kollisionswahrscheinlichkeit bekanntermaßen steigt. Zudem ist der Präkursor **2** in TEGDMA in geringen Konzentrationen löslich, in höheren Konzentrationen allerdings nicht, so dass die Fluorierung aus einer Suspension erfolgt, was erfahrungsgemäß oft einen Nachteil bei der Darstellung transparenter Sole darstellt. Die direkte Synthese der Nanopartikel im Monomer bietet den rentablen Vorteil ohne organische Lösungsmittel zu arbeiten. Jedoch ist der Einbau höherer Festkörperanteile in die organische Matrix begrenzt und demzufolge für potentielle Anwendungen weniger geeignet. Bei der oben beschriebenen Möglichkeit hingegen wird bereits das stabile transparente Sol mit Solpartikeln mit hydrodynamischen Durchmessern von $< 5 \text{ nm}$ vorgelegt, welche eine sehr gute Kompatibilität zu TEGDMA aufweisen. Da das Sol mit dem Monomer beliebig mischbar ist und unabhängig vom Feststoffgehalt niedrig viskose und hoch transparente Dispersionen der Nanopartikel

im TEGDMA erhalten werden, kann der Feststoffanteil während der Herstellung gut reguliert und eingestellt werden.

Von den Sr- und Yb-haltigen Nanokompositen in PolyTEGDMA mit den maximalen Feststoffanteilen, die untersucht worden sind, sind ATR-IR-Spektren aufgenommen worden, um Aussagen über den Polymerisationsgrad treffen zu können (Abb. 50). Zum Vergleich ist ebenfalls ein Spektrum des vollständig auspolymerisierten PolyTEGDMA-Volumenkörpers ohne Zusatz von anorganischen Partikeln dargestellt. In allen drei Proben sind die charakteristischen Banden der C=C-Streckschwingung bei 1640 cm^{-1} nicht zu beobachten, was auf einen hohen Polymerisationsgrad schließen lässt.[139] Dieser impliziert einen Polymerisationsverlauf, der unabhängig ist von dem hier eingesetzten anorganischen Material und dem untersuchten Festkörperanteil.

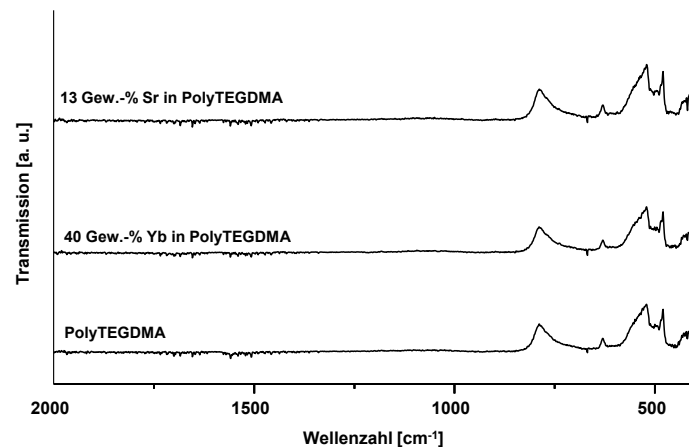


Abbildung 50.: ATR-IR-Spektren der *nano*-Metallfluoride enthaltenden Volumenkörper auf Dimethacrylatbasis.

Der Polymerisationsgrad wird in der Zahnmedizin als Konversionsrate bezeichnet und spielt eine entscheidende Rolle bei der toxikologischen Beurteilung der Dentalmaterialien. Je kleiner die Konversionsrate, also die Umsetzung von Monomeren zu Polymeren, ist, desto mehr Restmonomer ist im ausgehärteten Kunststoff noch vorhanden. Die Konversationsrate ist u.a. von der Art und der Zusammensetzung des eingesetzten Kunststoffs, der Art der Initiierung und dem Füllkörpergehalt abhängig. Das Problem ist, dass in mehreren Studien die Konversionsrate auf durchschnittlich 70 % geschätzt worden ist und die heutzutage häufig eingesetzten Monomere wie Bis-GMA, HEMA und TEGDMA als eluierbare Bestandteile in Dentalkompositen nachgewiesen worden sind. Ausgerechnet diese Kunststoffe weisen ein erhöhtes toxisches Potential auf in Form von u.a. lokalen Gewebeschäden sowie zellulärer Toxizität, östrogenen Effekten, Mutagenität und allergischen Reaktionen.[140],[141],[142] Bei der Bewertung der Biokompatibilität der Dentalmaterialien geben die bisherigen Daten allerdings keinen Hinweis auf die notwendige Einschränkung der Indikation

dieser, so dass ihr Einsatz außer Frage steht. Es muss aber festgehalten werden, dass die Komplexität ihrer Zusammensetzung, nach bisherigem Kenntnisstand, Details zu Fragen der Toxizität noch offen lässt.[30]

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Synthese von transparenten Solen des Ytterbiums mit Hilfe der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese dargestellt. Als Ausgangsverbindung wurde Ytterbiumacetat gewählt, welches erst durch *in-situ*-Reaktion mit TFA einen geeigneten Präkursor mit definierter Struktur und guter Löslichkeit für die erfolgreiche Synthese liefern konnte. Nach unterstöchiometrischer Umsetzung dieses Präkursors mit methanolischer Fluorwasserstofflösung konnten transparente niedrig viskose Sole erhalten werden. Die Syntheseroute wurde soweit optimiert, dass Sole einer Konzentration von bis zu $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ über einen Zeitraum von mehreren Monaten stabil vorlagen. Die Untersuchung der hydrodynamischen Partikeldurchmesser mittels DLS ergab eine Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Konzentration. Mit steigender Konzentration nimmt der hydrodynamische Partikeldurchmesser der Solpartikel ab. Diese Tendenz beruht auf der Tatsache, dass Keimbildung schneller erfolgt als das Wachstum. Demnach weisen höher konzentrierte Sole wesentlich kleinere Solpartikel ($\sim 3 \text{ nm}$) auf als niedrig konzentrierte Sole, wobei selbst diese sich mit $\sim 10 \text{ nm}$ im unteren Nanometerbereich befinden. Ebenso konnte gezeigt werden, dass diese Unterschiede in der Konzentration und Partikelgröße einen signifikanten Einfluss auf den Prozess der Solalterung haben. Der Prozess der Solalterung ist konzentrationsabhängig und durch Bildung von Solpartikeln mit größeren hydrodynamischen Durchmessern gekennzeichnet. Eine Änderung der chemischen Struktur konnte mittels IR-Spektroskopie dabei nicht beobachtet werden. Gleichzeitig ist jedoch eine langsame Eintrübung der Sole zu beobachten. Dieses Verhalten deutet zunächst auf einen konzentrationsabhängigen Agglomerationsprozess hin, basierend auf der Tendenz der Partikel ihre Oberflächenenergie zu verringern. TEM- und XRD-Untersuchungen an trüben Solen, anders als an transparenten Solen, zeigen allerdings das Vorhandensein einer kristallinen Phase. Demnach hängt die Solalterung stark von der Konzentration der Sole ab und ist durch Zunahme der Partikelgröße und Erhöhung der Kristallinität gekennzeichnet.

Einen Schwerpunkt dieses Kapitels stellt die Charakterisierung des Produktes dar, denn das aus transparenten Solen erhalten Xerogel ist röntgenamorph. Erst bei höheren Temperaturen wird im Zuge der thermischen Zersetzung der Trifluoracetatgruppe die Bildung der YbF_3 -Phase beobachtet. Aufgrund dieser Amorphizität ist die Charakterisierung erschwert, insbesondere weil die Ytterbium(III)-Verbindungen auch paramagnetisch sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue Ytterbium(III)-Komplexe isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden. Diese können

Hinweise auf die Struktur des Produktes liefern. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und durch den Vergleich der röntgenographisch bereits untersuchten Strukturen konnte die Koordination der Trifluoracetatgruppe in der Struktur des Produkts nachgewiesen und Aussagen über den Bindungsmodus dieser nicht umgesetzten Trifluoracetatgruppe getroffen werden. Die Isolierung eines Einkristalls zur vollständigen Strukturaufklärung dieses Produktes ist im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht gelungen.

Die über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese hergestellten Sole sind aufgrund ihrer Viskosität, Transparenz, Stabilität und Partikelgröße zur Herstellung von transparenten Nanokompositen mit einem hohen Anteil anorganischer Komponente geeignet. Es konnte eine Synthesemöglichkeit zur Herstellung transparenter Kompositmaterialien in Form von Volumenkörpern entwickelt und optimiert werden. Die Sole weisen eine sehr gute Kompatibilität zu dem in der Dentalmedizin häufig eingesetzten Monomer TEGDMA auf. Selbst bei einem Festkörperanteil von ca. 40 Gew.-% an Yb wird nach der Polymerisation weder eine Eintrübung noch Phasentrennung beobachtet.

5. Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln im System $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$

In der Dentalmedizin sind auch gemischte $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ -Systeme von großem Interesse. Durch die Kombination der beiden Kationen und den Einbau dieser in dentale Kunststoffe erhofft man sich eine Steigerung und Verbesserung der Röntgenopazität der Dentalmaterialien. Denkbar wäre die Synthese von *core-shell*-Nanopartikeln, die durch den Einbau in Dimethacrylate sowohl für den notwendigen Röntgenkontrast als auch für den antikariogenen Effekt sorgen können. Eine andere Möglichkeit der potentiellen Anwendung im Dentalbereich bietet die Darstellung von Yb-dotierten SrF_2 -Partikeln bzw. festen Lösungen von YbF_3 in SrF_2 .

5.1 Motivation und Literaturüberblick

Lichthärtende Komposite werden in der restaurativen Therapie bereits seit mehreren Jahrzehnten verwendet und sind gegenwärtig in der Anwendung weit verbreitet. Bei diesen Kompositen handelt es sich um Dimethacrylate, die durch blaues Licht polymerisiert werden können. Sie bestehen in der Regel aus einem viskosen Basismonomer (z. B. BisGMA), einem Verdünnermonomer (TEGDMA) und einem Photoinitiator. Durch Beleuchten mit blauem Licht wird der Polymerisationsprozess gestartet, indem der Photoinitiator im Komposit aktiviert wird und die Polymerisation in Gang setzt, so dass das Monomer in der organischen Phase in ein Polymer überführt wird. Als Initiator dient häufig Campherchinon, welches Licht mit einer Wellenlänge von 440 bis 480 nm absorbiert und dadurch aktiviert wird. Der Vorteil der lichthärtenden gegenüber den chemisch härtenden Dentalkompositen ist der höhere Polymerisationsgrad und das bessere ästhetische Ergebnis. Zudem ist dieses Verfahren der Härtung leicht kontrollierbar und verhältnismäßig schnell.[143] Jedoch weisen diese Komposite, trotz der weit verbreiteten Anwendung, Polymerisationsschrumpfung sowie eine teils unvollständige Härtung auf. Das Aushärten in tiefen Kavitäten ist durch die Eindringtiefe des blauen Lichts in die Zahnhartsubstanz und das Komposit selbst begrenzt, da das Aushärten des Komposits durch den gezielten Lichteinsatz gestartet wird.[143] Für die derzeit eingesetzten Dentalkomposite wird eine Lichtenergie mit einer Wellenlänge im Bereich des blauen sichtbaren Lichts (450-510 nm) für die Härtung der Komposite verwendet.[144] Da die Komposite jedoch anorganische Füllstoffe mit einem hohen Gehalt (teilweise mehr als 50 Vol-%) enthalten, wird die Durchlässigkeit des blauen Lichts stark gestreut, was zu geringen Durchhärtetiefen führt. Aus diesem Grund ist die Mehrschichttechnik für die Restauration von tiefen Kavitäten (> 2 mm) erforderlich und in der derzeitigen klinischen Praxis daher unumgänglich. Dies ist wiederum mit langen Behandlungszeiten und erheblichen Kosten verbunden. Um eine vollständige Belichtung der

Kompositfüllung mit blauem Licht zu ermöglichen, erfordert die Mehrschichttechnik zudem häufig die Zerstörung von gesunder Zahnhartsubstanz.[143]

Durch die Kombination der Methode der Lichthärtung und der Upconversion kann dagegen eine effiziente Polymerisation durch tief eindringendes NIR-Licht (nahes Infrarot, Wellenlängenbereich: 780 nm-3 μ m) ermöglicht werden. Die Bereitstellung der Lichtenergie mit einer Wellenlänge von 450 nm zur Polymerisation der Kompositmaterialien kann durch anorganische Füllstoffpartikel realisiert werden, die das einfallende NIR-Licht absorbieren und es in sichtbares Licht umwandeln.[145] Hierbei sind mit Metallen der Seltenen Erden dotierte anorganischen Materialien von großem Interesse. Die Upconversion-Emission von NIR bis zum sichtbaren Licht (VIS) ist eine der charakteristischen Erscheinungen der Metalle der Seltenen Erden (SE).

Derzeit besteht ein großes Interesse an lumineszierenden Materialien für eine effiziente Frequenzumwandlung vom IR bis VIS- Bereich, weil durch einen NIR-Laser erzeugte Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich u.a. für Hochleistungsdatenspeicher und optische Bauelemente von großem Nutzen sind.[145] Neben CaF_2 und BaF_2 wird häufig SrF_2 als Wirtsmaterial für Leuchtstoffe verwendet. Es weist, aktiviert mit Lanthanidionen Ln^{3+} , laut Literatur einzigartige Up- und Downconversion-Lumineszenzeigenschaften auf, was auf die 4f-Elektronenkonfiguration der dotierten Ln^{3+} zurückzuführen ist.[146],[147],[148]

Die Synthese von Ln^{3+} -dotierten nanoskaligen Fluoriden der Erdalkalimetalle $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ bzw. ihrer festen Lösungen erfolgt im Allgemeinen entweder über Verfahren der thermischen Zersetzung[145], über Hydrothermalverfahren[146],[149], in ionischen Flüssigkeiten[145] oder durch nasschemische Fällungsreaktionen[150],[151][152]. Eine Herausforderung stellt dabei die Herstellung von monodispersen Nanopartikeln mit Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich dar, die für die weitere Verarbeitung sowie für die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung sind.

Fluoride der Erdalkalimetalle besitzen eine hochsymmetrische kubische Kristallstruktur, die selbst nach hohen Dotierungsgraden mit dreiwertigen Lanthanidionen erhalten bleibt, was für analytische Untersuchungen von Vorteil ist. SrF_2 kristallisiert in der Fluorit-Struktur, einem kubischen Kristallsystem. In der Elementarzelle bilden die Sr^{2+} -Ionen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung, wobei die Metallkationen kubisch von 8 Fluoridionen umgeben werden, die ihrerseits von 4 Metallkationen tetraedrisch umgeben sind.[153] Die Strukturparameter sowie die physikalischen Eigenschaften des SrF_2 sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Übersicht über Strukturparameter und physikalische Eigenschaften des SrF_2 .[153]

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
Zellparameter	$a=b=c=4.1012 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$, $V=48.78 \text{ \AA}^3$
Gitterkonstante [\AA]	$a=5.79458$
Molekulargewicht [g mol^{-1}]	125.62
Ionenradius Sr^{2+} [nm]	0.126 (KZ=8)[154]
Ionenradius F^- [nm]	0.133 (KZ=4)[154]
Schmelztemperatur [$^\circ\text{C}$]	1477
Siedetemperatur [$^\circ\text{C}$]	2460
Dichte [g/cm^3]	4.24
Brechungsindex	$n_D=1.439 @ 580 \text{ nm}$
Löslichkeit [g]	0.0394 in 100 mL H_2O
Transmission [μm]	0.15-11

Es ist bekannt, dass zweiwertige Sr^{2+} durch dreiwertige Lanthanidionen wie z.B. Yb^{3+} in der kubischen Kristallstruktur substituiert werden können, was zur Ausbildung von optischen Zentren der SE-Ionen aufgrund verschiedener Mechanismen der Ladungskompensation führt. Der Ladungsausgleich erfolgt durch zusätzliche F^- -Ionen, die in das kubische Gitter eingebaut werden ohne dadurch die hohe kubische Symmetrie der Fluorit-Struktur zu ändern. Bei kleinen Dotierungsgraden (bis 1 mol-% Yb) kann die Ladungskompensation entweder nichtlokal oder lokal durch interstitielles Fluorid erfolgen, welches sich auf Zwischengitterplätze in unmittelbarer Nachbarschaft zu Yb^{3+} -Ionen befindet. Für Dotierungsgrade von 1-5 mol-% werden Defektcluster von Yb^{3+} und F^- -Ionen gebildet.

Die in der Literatur am häufigsten untersuchte Clustergeometrie ist die des Kuboktaeders.[155],[156],[157],[158] Dies kann von einem Würfel durch z.B. Entfernen der Ecken konstruiert werden, so dass acht gleichseitige Dreiecke gebildet werden. Im Hinblick auf die Fluorit-Struktur kann ein MF_8 -Würfel in ein MF_8 quadratisches Antiprisma umgewandelt werden, indem vier Anionen aus regulären Positionen in die entsprechenden (110)-Leerstellen eingebaut werden, so dass vier Leerstellen an den Ecken des Würfels entstehen. Bei diesem Vorgang bleiben die Kationenpositionen unverändert, aber die Struktur enthält jetzt (110)-Fehlstellen und vier Anionenleerstellen. Wenn sechs solcher Operationen an einer Gruppe von sechs MF_8 -Würfeln durchgeführt werden, ist der resultierende Polyeder ein Kuboktaeder mit einer Zusammensetzung von $[\text{M}_6\text{F}_{36}]$ mit $\text{M}=\text{Ln}^{3+}$. Wenn zudem noch ein zentrales Anion im Cluster enthalten ist, wird die Zusammensetzung als $[\text{M}_6\text{F}_{37}]$ beschrieben.[158] Es existieren verschiedene Möglichkeiten der Anordnung quadratischer Antiprismen und kuboktaedrischer Defektcluster. Es wurde zudem die Existenz vieler anderer Cluster postuliert, zusammen mit einer Reihe an geordneten Strukturen, in welchen die Cluster an regulären Positionen im Kristallgitter positioniert sind.[156],[158]

Yb^{3+} besitzt einen kleinen Ionenradius von 0.0985 nm [154] und sollte demnach die 8-fache Koordination bevorzugen. Die Punktdefekte erfordern allerdings die ungünstige 9-fache Koordination, daher wird die Bildung dieser nur bei sehr kleinen Yb-Konzentrationen und Dotierungsgraden

(~ 0.1 mol-%) beobachtet. Aus dem gleichen Grund wird die Bildung von Defektclustern in Form von quadratischen Antiprismen und Kuboktaedern nur bei Yb-Konzentration zwischen ca. 1-5 mol-% beobachtet. Bei höheren Yb-Konzentrationen (bis zu 50 mol-%) bilden sich nichtstöchiometrische Phasen des Typs $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ aus, die als feste Lösungen bezeichnet werden. Diese nichtstöchiometrischen Phasen sind in den letzten Jahrzehnten bereits umfassend untersucht worden.[159],[160],[161],[162],[163] Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten konnte für das System $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ die Kristallisation von drei verschiedenen Strukturtypen nachgewiesen werden: die Fluorit-Struktur (CaF_2), die Tysonit-Struktur (LaF_3) und die Struktur des $\alpha\text{-YF}_3$ ($\alpha\text{-UO}_3$).[159],[160]

Vom Standpunkt der Materialwissenschaften aus bilden genau diese nichtstöchiometrischen Verbindungen die vielversprechendsten Systeme. Bei Verbindungen mit kleinen Yb-Dotierungsgraden (< 1mol-%) kann die Art der Punktdefekte nur indirekt über die Änderung der physikalischen Eigenschaften, die von der Defektkonzentration abhängen, bestimmt werden. Die Synthese von Kristallen bzw. Nanokristallen mit einem Anteil von strukturellen Defekten im Bereich 10-50 mol-% ermöglicht eine Charakterisierung dieser Phasen u.a. mit Röntgenbeugungsexperimenten und TEM.[164] Wegen des Paramagnetismus des Ytterbiums können allerdings keine Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen am System $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ durchgeführt werden.

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Verbindungen im System $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ vorgestellt. Im Hinblick auf potentielle zahnmedizinische Anwendungen besitzen diese Verbindungen neben dem antikariogenen fluoridfreisetzenden Potential und der erforderlichen Röntgenopazität bei richtiger Dotierung auch Upconversion-Eigenschaften zur Steigerung der Effektivität der Polymerisation von Dentalkompositen.

5.2 Synthese und Charakterisierung von *nano*- $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$

Der Idee zur Herstellung eines gemischten System aus SrF_2 und YbF_3 liegt die Darstellung von $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Yb}_3\text{F}_{10}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ über die „*chimie douce*“-Methode zugrunde.[165],[166] Die Autoren beschreiben die Darstellung von zeolithähnlichen Strukturen, die durch eine eckenverknüpfte Anordnung der Grundeinheiten zu einem dreidimensionalen $[\text{Yb}_6\text{F}_{20}]^{2-}$ -Netzwerk aufgebaut sind. Diese Anordnung erzeugt Hohlräume, in denen das Wassermolekül eine gewisse Mobilität aufweist. Es konnte gezeigt werden, dass die $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Ionen durch u.a. K^+ oder NH_4^+ -Ionen ersetzt werden können. Angelehnt an diese Erkenntnisse war die Überlegung, die einwertigen Kationen gegen das zweiwertige Sr^{2+} -Kation zu substituieren, um zu einer Verbindung zu gelangen, in der die für dentale Anwendungen relevanten Elemente Sr, Yb und F enthalten sind. Zur Darstellung wurden die beiden Präkursoren $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ in einem Verhältnis von 1:1 in Wasser gelöst

und anschließend mit HF_{MeOH} umgesetzt. Zu erwarten war das Vorliegen einer SrF_2 -Phase neben YbF_3 bzw. $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Yb}_3\text{F}_{10}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. Was man erhält ist ein Diffraktogramm mit Reflexen des SrF_2 , aber ohne Reflexe für YbF_3 . Wie im vorigen Kapitel gezeigt, ist das über die Sol-Gel-Synthese erhaltene YbF_3 röntgenamorph, zeigt demnach also keine Reflexe im Diffraktogramm. Zum Vergleich wurde die Synthese der beiden Produkte separat durchgeführt und die Suspensionen anschließend vermischt. Im Diffraktogramm ist zu erkennen, dass SrF_2 und $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Yb}_3\text{F}_{10}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ nebeneinander vorliegen und durch die Mischung der beiden Suspensionen keine Reaktion stattgefunden hat. Im ersten Fall allerdings, also beim gleichzeitigen Vorlegen der beiden Präkursoren und anschließender *in-situ*-Fluorierung, ist bei genauer Betrachtung der Reflexpositionen und beim Vergleich dieser mit Reflexen des kristallinen und des über die Sol-Gel-Synthese dargestellten reinen SrF_2 zu erkennen, dass diese zwar der kubisch flächenzentrierten Phase des SrF_2 zugeordnet werden können, aber dennoch eine leichte Verschiebung in Richtung höherer Winkel aufweisen (s.h. Abbildung 51).

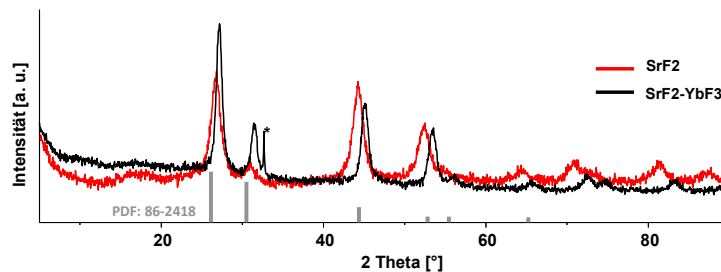


Abbildung 51.: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des *nano*- SrF_2 und des aus dem gemischten SrF_2 - YbF_3 -System erhaltenen Xerogels. Der Reflex vom Probenhalter ist mit * markiert.

Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, dass das kleinere, achtfach koordinierte Yb^{3+} -Ion (Ionenradius: 0.0985 nm, vgl. Sr^{2+} : 0.126 nm)[154] in das kubische Gitter des SrF_2 eingebaut wird. Durch den Einbau des kleineren Kations werden die Gitterkonstanten im Vergleich zum reinen SrF_2 kleiner, was die Verschiebung zu höheren Winkeln verursacht.[149] Diese Beobachtung gibt einen Hinweis auf den Einbau des Yb^{3+} in die kubische Struktur des SrF_2 , ohne dass dabei die Symmetrie der Fluorit-Struktur verloren geht. Um dies zu überprüfen wurde eine Reihe von ternären Fluoriden mit verschiedenen Verhältnissen von Sr zu Yb synthetisiert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Eine Übersicht über die dabei gemachten Beobachtungen und über die mit Hilfe der XRD ermittelten Produkte sowie über die aus den entsprechenden Reflexpositionen und -breiten berechneten Gitterkonstanten und Kristallitgrößen findet sich in Tabelle 13. Während der Synthese wurden lediglich die Anteile der beiden Präkursoren variiert. Ausgehend von diesen wurde anschließend die Yb-Konzentration x in der Fluorit-Phase des Systems $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ berechnet.

Die Berechnung der Gitterkonstante a der kristallographischen Elementarzelle im kubischen System für die jeweilige Zusammensetzung erfolgte dabei mit Hilfe der Bragg-Gleichungen:

5. Kapitel

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \text{ und } \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Cu-K $_{\alpha}$ 0.15406 nm), θ das Maximum des Beugungswinkels und d_{hkl} der Netzebenenabstand, wobei hkl die Millerschen Indices sind. Aus den Reflexpositionen sowie den berechneten Gitterkonstanten a wurde letztendlich die tatsächliche Konzentration an Yb bestimmt. Dies erfolgte über die folgende Gleichung:

$$a = a_0 + kx$$

Dabei ist $a_0=5.800$ Å die Gitterkonstante des SrF₂ und $k=-0.3199$ für Yb.[159],[167] Bei den hier ermittelten Yb-Konzentrationen handelt es sich bei den dargestellten Verbindungen um feste Lösungen der nichtstöchiometrischen Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}-Phasen.

Tabelle 13: Übersicht über die Zusammensetzung der nichtstöchiometrischen Phasen.

Sr:Yb	Anteil an Yb in Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}		Beobachtung	Produkte bei 50 °C	Gitterkonstante a [Å]	Kristallitgröße [nm]
	Th.	Exp.				
6:1	14 %	12 %	Trübung und Sedimentation	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}	5.753	10
5:1	16 %	17 %	Trübung und Sedimentation	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}	5.737	9
4:1	20 %	15 %	Trübung und Sedimentation	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}	5.744	10
3:1	25 %	21 %	Trübung und Sedimentation	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}	5.726	10
2:1	33 %	31 %	Leichte Trübung	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}	5.694	10
1:1	50 %	51 %	Leichte Trübung	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x}	5.630	7
1:2	-	53 %	transparent	Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x} Yb(CH₃COO)₃	5.625	6
1:3	-	62 %	Trübung und Sedimentation	Sr _{1-x} Yb _x F _{2+x} Yb(CH ₃ COO) ₃	5.595	-

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass die festen Lösungen von Yb³⁺ im SrF₂ bei allen hier untersuchten Verbindungen als Produkt gebildet werden. Phasen des reinen SrF₂ bzw. YbF₃ konnten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen hingegen nicht nachgewiesen werden. Bei höheren Yb-Konzentrationen (> 50 mol-%) werden zudem Reflexe des Ytterbiumacetats detektiert, was auf eine nicht vollständige Umsetzung des Yb-Präkursors bei hohen Konzentrationen zurückzuführen ist. In Abbildung 52 ist die Abhängigkeit der kubischen Gitterkonstante der Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}-Phasen als Funktion ihrer Zusammensetzung dargestellt. Man kann erkennen, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen der Gitterkonstante a der festen Lösungen und dem prozentualen Anteil der einzelnen Komponenten besteht (Vegardsche Regel).[168],[159] Mit zunehmender Yb-Konzentration werden immer mehr Yb³⁺-Ionen in das kubische Gitter des SrF₂ eingebaut, was zu einer Abnahme der Gitterkonstante führt. In den Diffraktogrammen verschieben sich mit steigender Yb-Konzentration in den Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}-Phasen die Reflexe folglich immer mehr in Richtung höherer Winkel.

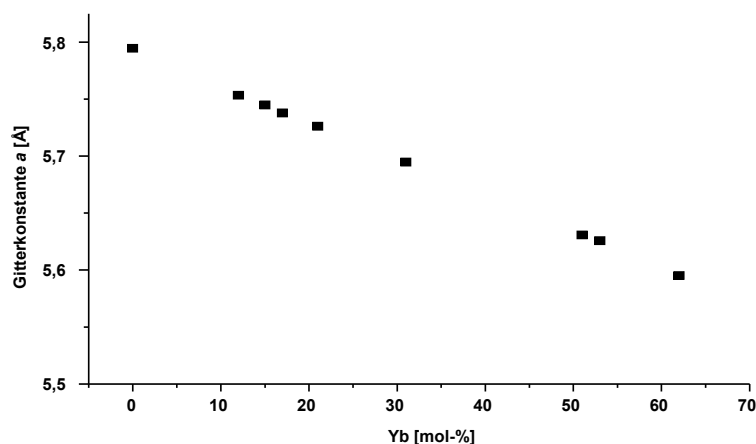


Abbildung 52.: Graphische Darstellung der Gitterkonstante a in Abhängigkeit von der Yb-Konzentration in den nichtstöchiometrischen Phasen der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$.

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, kann nur bei einem nominellen Verhältnis von Sr:Yb=1:2 ein transparentes Sol nach Umsetzung der beiden Präkursoren in Wasser mit methanolischer HF-Lösung gebildet werden. Die Bestimmung der hydrodynamischen Partikeldurchmesser mit Hilfe der DLS (Abb. 53) liefert für das 0.2 M Sol eine monodisperse Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei ca. 30 nm bei einer dynamischen Viskosität von 1.1 mPa·s.

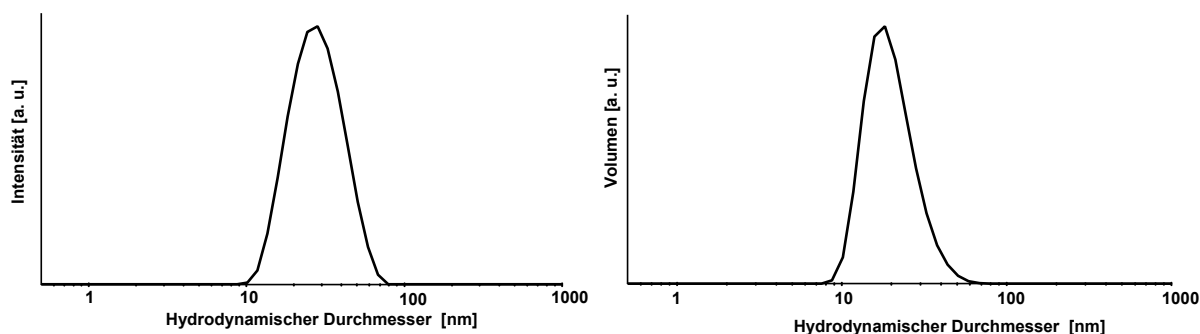


Abbildung 53.: Intensitätsgewichtete (links) und volumengewichtete (rechts) Partikelgrößenverteilung des transparenten 0.2 M $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Sols mit $x=0.53$.

Die Transmissionselektronenmikroskopie liefert zusätzliche Informationen bezüglich der Partikelgröße und Kristallinität der Partikel. Die in Abbildung 54a dargestellte HRTEM-Aufnahme der Solpartikel der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ mit $x=0.53$, erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in das transparente 0.2 M Sol, zeigt einen gewissen Grad an Agglomeration der Partikel. Es sind Netzebenen zu erkennen, die auf eine Kristallinität der Partikel schließen lassen. Die gemessenen Netzebenenabstände stimmen mit den berechneten Netzebenenabständen für die nichtstöchiometrische Phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ mit $x=0.53$ gut überein, was die Bildung einer solchen Phase nochmals

untermauert. Die Partikelgröße kann anhand des Musters der Netzebenen und der Abbildung eines isolierten Partikels auf ca. 5 nm geschätzt werden. Da kein amorpher Rand an den Partikeln oder ein Unterschied im Materialkontrast der isolierten Partikel zu erkennen ist, kann die Bildung von *core-shell*-strukturierten Partikeln ausgeschlossen werden. Da im unbehandelten Zustand das aus dem transparenten Sol erhaltene Xerogel den Präkursor Ytterbiumacetat enthält, wurde zusätzlich das bei 300 °C behandelte Xerogel, welches im Röntgenpulverdiffraktogramm keine weiteren Reflexe außer der $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phase (mit $x=0.53$) gibt, ebenfalls mittels TEM untersucht (Abbildung 54b). Im Vergleich zu der unbehandelten Probe scheint nach der Temperung eine Homogenisierung der Partikel stattgefunden zu haben. In der HRTEM-Aufnahme sind ein großer Bereich, der gleich orientiert ist, sowie ein ihn umgebender amorpher Rand zu erkennen. Die gemessenen Netzebenenabstände stimmen mit den für die Phase berechneten Netzebenenabständen gut überein, so dass geschlussfolgert werden kann, dass es sich um die erwartete Verbindung handelt. Insgesamt sind die Agglomerate ca. 30 nm groß, wobei diese aus kleineren (ca. 5 nm) und größeren Einheiten (ca. 10 nm) bestehen.

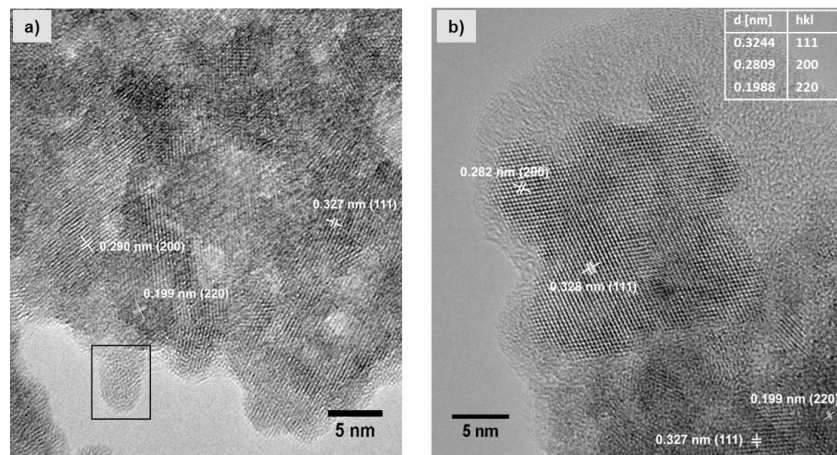


Abbildung 54.: (a) HRTEM-Aufnahme der $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solpartikel ($x=0.53$), erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in ein 0.2 M Sol und anschließender Trocknung bei 60 °C und (b) HRTEM-Aufnahme der bei 300 °C getemperten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solpartikel ($x=0.53$). Die theoretischen Netzebenenabstände für die $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phase mit $x=0.53$ sind in der Tabelle oben rechts aufgeführt.

Die Aufnahme der Partikel im STEM-Modus (*scanning* TEM) in Abbildung 55 zeigt die Agglomeration dieser zu größeren Einheiten. Die Probe ist sehr gut strukturiert, die einzelnen Agglomerate sind gut zu erkennen. Mittels EDXS wurde die Elementverteilung in ausgewählten Regionen der Probe bestimmt. Es kann eine homogene Verteilung der Elemente Sr, Yb und F festgestellt werden. Der amorphe Randbereich der Probe besteht ausschließlich aus Kohlenstoff und Sauerstoff, es konnten in diesem Bereich keine weiteren Elemente nachgewiesen werden. Da sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff ebenfalls im Bereich der kristallinen Phase detektiert werden, kann

geschlussfolgert werden, dass die Verbindung noch Restorganik enthält, die entweder bei der Synthese oder dem Trocknungsprozess nicht entfernt werden konnte oder im Zuge der Präparation des TEM-Netzes zugeführt wurde. Die Bildung von *core-shell*-Partikeln ist demnach nicht belegbar. Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen und in Kombination mit XRD und DLS konnte aber die Bildung der nichtstöchiometrischen Phase der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ (mit $x=0.53$) als transparentes wässriges Sol mit Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich qualitativ gezeigt werden.

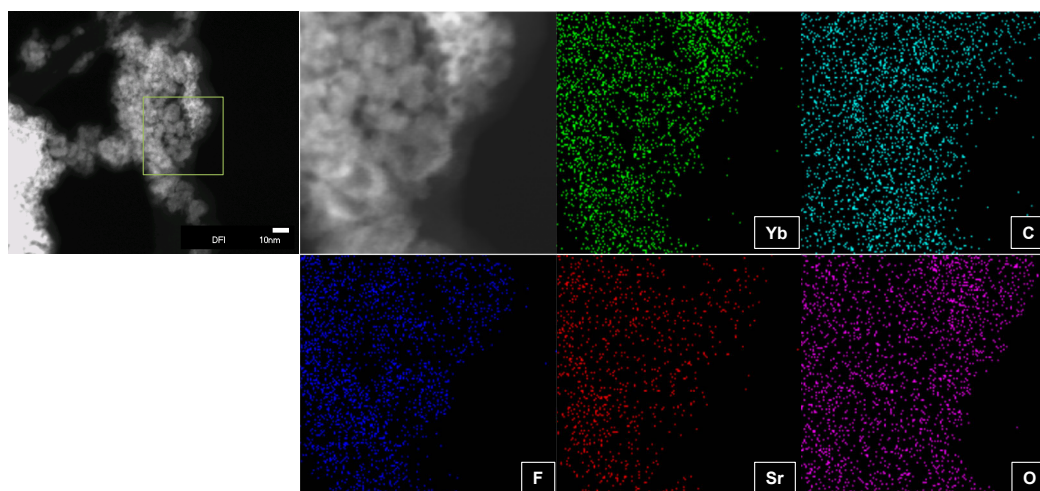


Abbildung 55.: STEM-Aufnahme der bei 300 °C getemperten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Partikel ($x=0.53$) und das dazugehörige Hypermap der Elemente Sr, Yb, F, C und O.

Auffällig ist die Tatsache, dass nur ein System aus der untersuchten Reihe, nämlich das mit dem nominellen Verhältnis von $\text{Sr}:\text{Yb}=1:2$, ein transparentes Sol liefert. Die Sole mit anderen Verhältnissen weisen dagegen eine starke Trübung und Sedimentation der Partikel auf. Ein Vergleich der Kristallitgrößen (siehe Tabelle 13) kann eine Erklärung dafür liefern. Die Bestimmung der Kristallitgröße D erfolgt mittels bekannter Wellenlänge des Röntgenstrahls $\lambda(\text{Cu-K}_\alpha \text{ } 0.15406 \text{ nm})$, eines Formfaktors, der für kubische Gitter $K=0.94$ beträgt, und des jeweiligen Beugungswinkels θ mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus der Halbwertsbreite (*full width at half maximum, FWHM*) der Reflexe $\beta(2\theta)$, wobei β in Bezug auf kristallines SrF_2 als Referenzmaterial berechnet worden ist:

$$\beta^2 = \beta_s^2 - \beta_{\text{Ref}}^2.[169]$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos\theta}$$

Es muss angemerkt werden, dass die Scherrer-Gleichung bei Kristallitgrößen $< 10 \text{ nm}$ nur eine Näherung liefert und daher als Schätzung betrachtet werden muss.

Beim Vergleich der ermittelten Kristallitgrößen fällt auf, dass die $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phasen mit $x < 0.5$ alle eine Kristallitgröße von ca. 9-10 nm aufweisen. Erst die beiden Phasen mit einer Yb-Konzentration von > 50 mol-% weisen kleinere Kristallitgrößen von ca. 6 nm auf. Parallel wird die Bildung eines transparenten Sols beobachtet. Es scheint, dass die Aufklärung der Sole und damit das Agglomerationsverhalten der Partikel mit der Änderung der Kristallitgröße im Zusammenhang stehen. Dies kann auch eine Erklärung dafür liefern, warum in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol bei allen untersuchten Proben mit verschiedenen Sr-zu-Yb-Verhältnissen eine starke Eintrübung und Sedimentation zu beobachten ist. Die Synthese der nichtstöchiometrischen Phase mit $x=0.53$ liefert bei gleichen Synthesebedingungen und gleichen Konzentrationen nur in unterschiedlichen Lösungsmitteln, nämlich in Wasser und Methanol, das gleiche Produkt mit den gleichen Reflexpositionen und gleicher Gitterkonstante. Allerdings wird bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ein transparentes Sol erhalten, während das methanolische Sol eine starke Trübung mit anschließender Sedimentation aufweist.

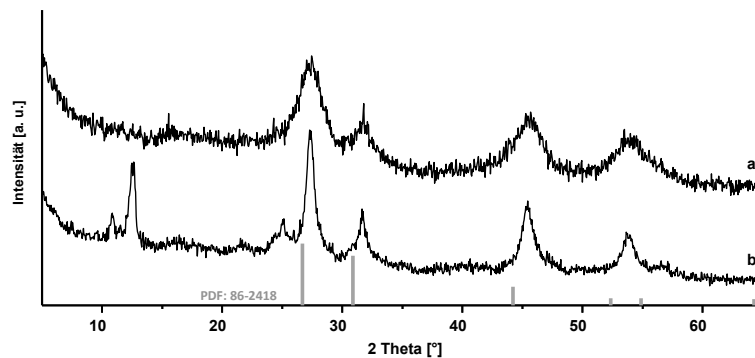


Abbildung 56.: (a) Röntgenpulverdiffraktogramm des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Xerogels ($x=0.53$), erhalten aus dem trüben methanolischen Sol und (b) Röntgenpulverdiffraktogramm des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Xerogels ($x=0.53$), erhalten aus dem transparenten wässrigen Sol. Die Referenz des kristallinen SrF_2 ist mit der entsprechenden PDF-Nummer eingetragen.

Der Vergleich der beiden Diffraktogramme (Abbildung 56) zeigt einen deutlichen Unterschied in der Reflexbreite der entsprechenden Reflexe des kubischen Kristallsystems. Während das aus dem transparenten wässrigen Sol erhaltene Xerogel eine Kristallitgröße von ca. 6 nm aufweist, kann für das aus dem trüben methanolischen Sol erhaltene Xerogel eine Kristallitgröße von ca. 3 nm geschätzt werden, weswegen es auch wesentlich breitere Reflexe aufweist. Folglich muss in Methanol, anders als in Wasser, die Keimbildung gegenüber dem Keimwachstum favorisiert sein bzw. schneller ablaufen. Folglich führt die Bildung von kleineren Kristalliten in größerer Anzahl bei gleichem Volumen zu einer Zunahme der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, was in einer höheren Kollisionswahrscheinlichkeit und Agglomeration resultiert, da kleinere Kristallite eine höhere

Oberflächenenergie aufweisen und zur Reduzierung dieser größere Agglomerate bilden. Ein Grund für die favorisierte Keimbildung im Methanol kann der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Präkursoren $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ in Wasser und Methanol sein. Bei den hier untersuchten Konzentrationen weisen beide Acetate eine gute Löslichkeit in Wasser auf, so dass die HF-Zugabe zu molekular gelösten Präkursoren erfolgt. Im Methanol hingegen sind die beiden Acetate nicht löslich, so dass die Fluorolyse in einer Suspension der Präkursoren stattfinden muss. Für die Kinetik des Bildungsprozesses von Feststoffen, dazu gehören Prozesse der Keimbildung und des Keimwachstum sowie die Agglomeration, spielt die relative Übersättigung eine entscheidende Rolle. Damit sich ein Kristall bilden kann, muss die auszukristallisierende Verbindung zunächst in Übersättigung gebracht werden. Bei der Kristallisation von Kristallen, die aus mehreren Komponenten bestehen, wird die Übersättigung meist durch das Zusammentreffen zweier löslicher Komponenten erzeugt. Neben der Übersättigung muss demnach auch die Löslichkeit der Komponenten beachtet werden. Durch Verringerung der Löslichkeit einer oder beiden Komponenten kann somit gezielt eine Übersättigung erzeugt werden. Sowohl die Keimbildung als auch die mittlere Keim- bzw. Kristallitgröße sind über die relative Übersättigung abhängig von der relativen Löslichkeit. Tendenziell nimmt die Kristallitgröße mit steigender Übersättigung ab, da die Keimbildungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Keimwachstumsgeschwindigkeit überproportional ansteigt.[170] Da im Methanol die beiden Präkursoren wesentlich schlechter löslich sind als in Wasser und zudem davon ausgegangen werden kann, dass das Produkt in Methanol eine schlechtere Löslichkeit besitzt als in Wasser, hat $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ im Methanol eine große relative Übersättigung, wodurch es zur Bildung vieler vergleichsweise kleinerer Kristallite kommt. Der Keim- bzw. Kristallitbildung folgt der Wachstumsprozess. Dieser läuft diffusionskontrolliert ab. Aufgrund der geringen Löslichkeit der beiden Präkursoren in Methanol ist anzunehmen, dass der Wachstumsprozess im Vergleich zum wässrigen System gehemmt ist, die Kristallite also nicht wachstumsfähig sind. Im wässrigen System hingegen sind beide Präkursoren löslich, so dass die Kristallite durch diffusionskontrollierte Prozesse wachsen können und so eine Form und Größe mit der geringsten Oberflächenenergie einnehmen und damit stabil vorliegen.

Dieses Sol liegt über einen langen Zeitraum stabil vor und weist eine hohe Transparenz auf. Selbst nach ca. 2 Jahren kann keine Eintrübung oder Sedimentation der Partikel beobachtet werden. Auch eine Änderung in der dynamischen Viskosität oder der Größe der hydrodynamischen Partikeldurchmesser kann nicht festgestellt werden. Das Sol weist nach ca. 2 Jahren eine Viskosität von 1.11 mPa·s und eine monodisperse Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei ca. 30 nm auf. Bei Vergleich der Diffraktogramme (Abbildung 57) der aus dem 1 Woche alten Sol und aus einem 1.5 Jahre alten Sol erhaltenen Xerogele kann festgestellt werden, dass kein Unterschied in den Reflexpositionen der $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phase ($x=0.53$) zu beobachten ist. Demnach scheint diese unverändert vorzuliegen. Auch kann mit zunehmender Standzeit des Sols anhand der

Reflexverbreiterung keine Ostwald-Reifung beobachtet werden, obwohl die Nanopartikel im wässrigen System vorliegen. Lediglich wird eine mit der Zeit stattfindende Umkristallisation des nicht umgesetzten wasserfreien Ytterbiumacetats zu Ytterbiumacetat-Tetrahydrat beobachtet. Da beide Acetate wasserlöslich sind, hat dieser Vorgang keinen Einfluss auf die Transparenz und Stabilität des Sols.

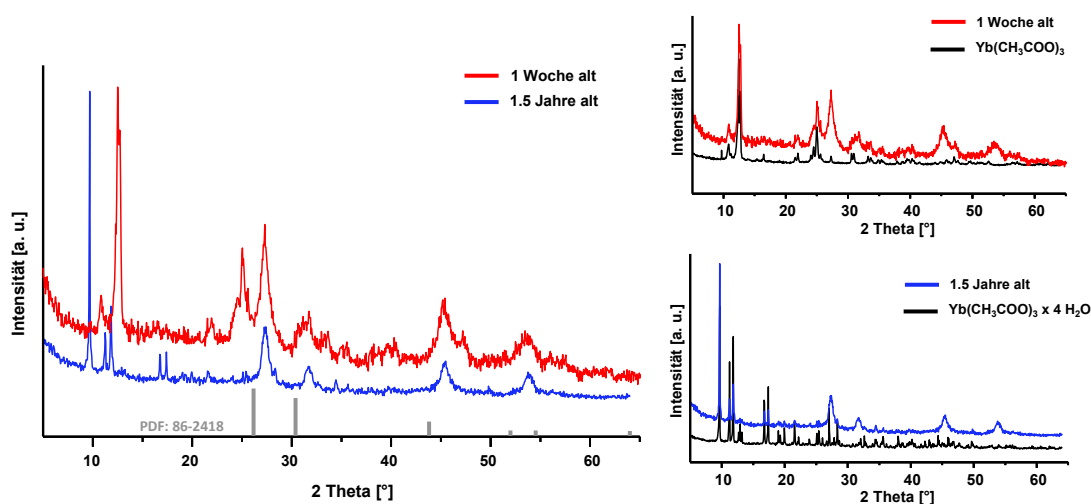


Abbildung 57.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, erhalten aus transparenten unterschiedlich alten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solen ($x=0.53$).

5.3 Thermische Behandlung nichtstöchiometrischer Phasen

Zur Untersuchung möglicher Phasenumwandlungen der festen Lösungen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ bei höheren Temperaturen wurden die hergestellten Verbindungen bei entsprechenden Temperaturen (in Sauerstoffatmosphäre) behandelt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Eine Übersicht der in den Diffraktogrammen nachgewiesenen Produkte ist in Tabelle 14 dargestellt. Bei den bei 50 °C getrockneten Produkten wird, wie bereits bekannt, die Bildung der entsprechenden nichtstöchiometrischen Phasen beobachtet. Die XRD liefert keine Hinweise darauf, dass das kubische SrF_2 und das orthorhombische YbF_3 nebeneinander vorliegen. Es kann angenommen werden, dass bei Anteilen bis 50 mol-% das Yb in die kubische Struktur vollständig eingebaut worden ist. Dafür spricht die gute Übereinstimmung des theoretisch ermittelten und des aus entsprechenden Diffraktogrammen der nicht stöchiometrischen Phasen berechneten Anteils an Yb. Bei höheren Yb-Anteilen (> 50 mol-%) wird zudem das nicht umgesetzte Ytterbiumacetat als Nebenphase detektiert. Nach thermischer Behandlung der Verbindungen bei 300 und 500 °C werden in den Diffraktogrammen nur Reflexe für

5. Kapitel

die entsprechenden nichtstöchiometrischen Phasen beobachtet. Das Ytterbiumacetat zersetzt sich bei ca. 260 °C.

Tabelle 14: Produktübersicht nach thermischer Behandlung nichtstöchiometrischer Phasen bei verschiedenen Temperaturen.

Sr:Yb	Anteil an Yb in $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$		Produkte bei 50 °C	Produkte bei 300 °C	Produkte bei 500 °C	Produkte bei 700 °C
	Th.	Exp.				
6:1	14 %	12 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Yb}_2\text{O}_3^{[1]}$
5:1	16 %	17 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ Yb_2O_3
4:1	20 %	15 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ Yb_2O_3
3:1	25 %	21 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ YbOF
2:1	33 %	31 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Yb}(\text{O},\text{F})_{1.93}^{[2]}$
1:1	50 %	51 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Y}_x\text{O}_y\text{F}_z^{[3]}$
1:2	-	53 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ Yb_2O_3 $\text{Yb}(\text{O},\text{F})_{1.93}$
1:3	-	62 %	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Y}_x\text{O}_y\text{F}_z$

^[1] PDF: 77-455 (calc.), ^[2] PDF: 52-0778 (calc.), ^[3] PDF: 80-1124, 80-1125, 80-1126 (calc.)

Nach thermischer Behandlung der Verbindungen bei 700 °C wird in den Diffraktogrammen neben den nichtstöchiometrischen Phasen bei Verbindungen mit einem nominellen Sr-zu-Yb-Verhältnis von 6:1, 5:1 und 4:1 zudem die Bildung von Yb_2O_3 beobachtet. Bei Yb-Konzentrationen von 20 mol-% und höher werden hingegen fluorhaltige Phasen wie Ytterbiumoxofluoride beobachtet. Da in der Literatur kaum Ytterbiumoxofluorid-Strukturen bekannt sind, wurden für die Zuordnung der Reflexe Referenzen der entsprechenden Yttrium-Verbindungen herangezogen. Die PDF-Nummern sind in Tabelle 14 vermerkt.

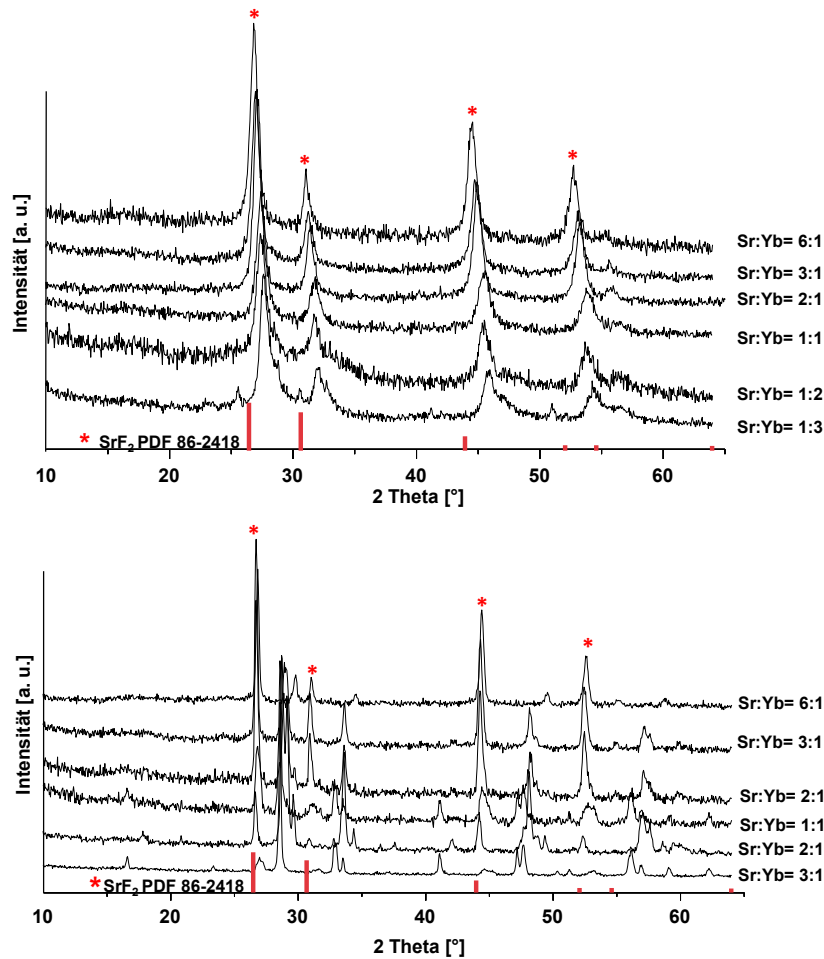


Abbildung 58.: Röntgenpulverdiffraktogramme der nichtstöchiometrischen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phasen nach thermischer Behandlung bei 300 °C (oben) und 700 °C (unten).

Die Bildung der fluorhaltigen Phasen bei 700 °C ist insofern auffällig, da bei niedrigeren Temperaturen, also 300 und 500 °C, kein Anzeichen für die Koexistenz dieser in den Diffraktogrammen zu erkennen war. Ein Vergleich der Diffraktogramme der bei 300 °C und bei 700 °C getemperten Verbindungen liefert dafür eine Erklärung (Abbildung 58). Die bei 300 °C getemperten Xerogele weisen in den Diffraktogrammen ausschließlich Reflexe der entsprechenden nichtstöchiometrischen Phasen auf. Mit zunehmender Yb-Konzentration sind die Reflexe des kubischen SrF_2 -Gitters immer mehr in Richtung höherer Winkel verschoben, bedingt durch den zunehmenden Einbau des Yb in das SrF_2 -Gitter. Weitere kristalline Phasen können nicht detektiert werden. Die bei 700 °C getemperten Verbindungen weisen dagegen Reflexe der nichtstöchiometrischen Phasen bei nahezu gleichen Reflexpositionen auf. Insgesamt sind diese zwar immer noch, im Vergleich zum kristallinen SrF_2 , in Richtung höherer Winkel verschoben, allerdings ist bei den Phasen untereinander kein großer Unterschied in den Reflexpositionen zu erkennen. Verglichen mit den bei 300 °C getemperten Verbindungen ist sogar eine Verschiebung der Reflexe zu

kleineren Winkeln hin zu erkennen. Dies spricht für eine Abnahme der Yb-Konzentration in den festen Lösungen bei Temperaturen von 700 °C.

Tabelle 15: Zusammensetzung und berechnete Gitterkonstanten der bei 700 °C behandelten Phasen.

Sr:Yb	Anteil an Yb in $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$		Gitterkonstante a [Å] 300 °C	Gitterkonstante a [Å] 700 °C	Anteil an Yb in $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ nach 700 °C
	Th.	Exp.			
6:1	14 %	12 %	5.753	5.794	10 %
5:1	16 %	17 %	5.737	5.762	8 %
4:1	20 %	15 %	5.744	5.767	8 %
3:1	25 %	21 %	5.726	5.766	7 %
2:1	33 %	31 %	5.694	5.771	6 %
1:1	50 %	51 %	5.630	5.775	14 %
1:2	-	53 %	5.625	5.747	8 %
1:3	-	62 %	5.595	5.787	19 %

Die aus den Diffraktogrammen berechneten Gitterkonstanten unterstützen diesen Befund (siehe Tabelle 15). Die bei 700 °C getemperten Verbindungen weisen alle einen nahezu konstanten Wert für die Gitterkonstante a auf. Im Vergleich dazu folgen die Gitterkonstanten der bei 300 °C getemperten Verbindungen der Vegardschen Regel, d. h. sie weisen mit zunehmender Yb-Konzentration einen linearen Abfall auf. Besonders bemerkbar macht sich der Unterschied in den Gitterkonstanten und folglich den Yb-Konzentrationen bei Verbindungen ab einem nominellen Sr-zu-Yb-Verhältnis von 3:1, also ab einer Yb-Konzentration von 20 mol-%. Gleichzeitig wird in den Diffraktogrammen dieser bei 700 °C behandelten Verbindungen die Ausbildung der Ytterbiumoxofluoridphasen beobachtet. Durch das „Herauslösen“ des YbF_3 aus dem kubischen Gitter des SrF_2 werden so sowohl eine Yb-arme kubische Phase als auch YbOF-Phasen bei Temperaturen um die 700 °C gebildet. Die Bildung von Tysonit-Phasen wird nicht beobachtet.

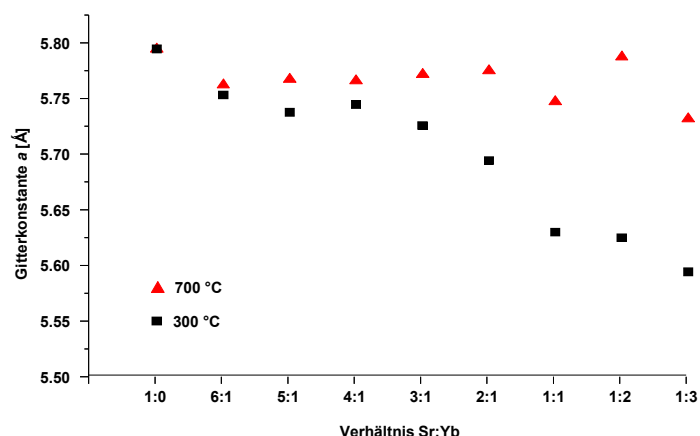


Abbildung 59.: Graphische Darstellung der aus den Diffraktogrammen ermittelten Gitterkonstante a der bei 300 und 700 °C getemperten nichtstöchiometrischen Phasen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$.

5.4 Synthese und Charakterisierung von $\text{nano-Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ausgehend von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Als geeignete Wirtsmaterialien für Upconversion-Anwendungen werden in der Literatur neben den kubischen Metallfluoriden MF_2 (M=Ca, Sr, Ba) auch die tetragonalen Chlorofluoride MCIF (M=Ca, Sr, Ba) diskutiert.[171],[172]

Die Synthese erfolgte analog zu der oben beschriebenen Synthese ebenfalls in Wasser. Als Präkursoren wurden $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ verwendet. Der Übersicht wegen werden hier nur die Ergebnisse der Charakterisierung der aus transparenten Solen erhaltenen Xerogele vorgestellt (siehe Tabelle 16). Transparente Sole wurden nur bei nominellen Sr-zu-Yb-Verhältnissen von 2:1 und 1:1 erzielt. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen beider Xerogele werden allerdings Reflexe des kubischen SrF_2 , die in Richtung höherer Werte verschoben sind, beobachtet. Die Reflexe des tetragonalen SrCIF sind dagegen sehr schmal und zeigen keine Abweichung von den erwarteten Reflexpositionen der kristallinen Verbindungen. Dies deutet auf den favorisierten Einbau des Yb in das kubische SrF_2 -Gitter und nicht in die tetragonale SrCIF -Struktur hin. Die SrCIF -Phase liegt demnach als Nebenprodukt vor. Da der Einbau des Yb in das SrF_2 -Gitter erfolgt, kann ein Vergleich der erhaltenen nichtstöchiometrischen Phasen mit den aus dem Acetat erhaltenen Phasen gemacht werden. Wie bereits aus den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen bekannt, nimmt die Gitterkonstante a mit steigender Yb-Konzentration ab. Auch die aus den Diffraktogrammen ermittelte Kristallitgröße nimmt mit zunehmender Konzentration an Yb im kubischen Gitter ab. Die Bestimmung der hydrodynamischen Partikeldurchmesser mittels DLS liefert für beide Sole monodisperse Partikelgrößenverteilungen mit Maxima bei 30 und 50 nm bei dynamischen Viskositäten von 1.07 und 1.05 mPa·s (siehe Anhang, Abb. A5). Das Sol mit dem größeren Yb-Anteil im kubischen Gitter weist sowohl kleinere Kristallitgrößen als auch kleinere hydrodynamische Partikeldurchmesser auf als das Sol mit einer geringeren Yb-Konzentration, was auf das Vorhandensein von kleineren Primärpartikeln im Sol schließen lässt.

Tabelle 16: Übersicht über die Zusammensetzung und wichtige Größen der erhaltenen nichtstöchiometrischen Phasen bei Verwendung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Präkursor.

Sr:Yb	Anteil an Yb in $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$		$d_{\text{hydr.}}$ [nm]	Gitter- konstante a [Å] 300 °C	Kristallit- größe [nm]	Gitter- konstante a [Å] 700 °C	Anteil an Yb in $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ nach 700 °C
	Th.	Exp.					
2:1	33 %	37 %	50	5.676	12	5.676	36 %
1:1	50 %	44 %	30	5.653	8	5.675	37 %

5. Kapitel

Auch nach thermischer Behandlung verhalten sich die nichtstöchiometrischen Phasen aus $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ähnlich wie die aus dem $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erhaltenen nichtstöchiometrischen Phasen. Nach Temperung bei 700 °C weisen die Reflexe des kubischen Gitters in den erhaltenen Diffraktogrammen ebenfalls eine Verschiebung zu kleineren Winkeln auf, was auf eine Abnahme der Yb-Konzentration im jeweiligen Gitter deutet und demnach zu einer Erhöhung der Gitterkonstante führt (vgl. Tabelle 16). Dies geht, analog zu den im oberen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen, mit der Ausbildung von Ytterbiumoxofluorid-Phasen einher, deren Bildung anhand der Diffraktogramme gezeigt werden kann (vgl. Abbildung 60 und 61).

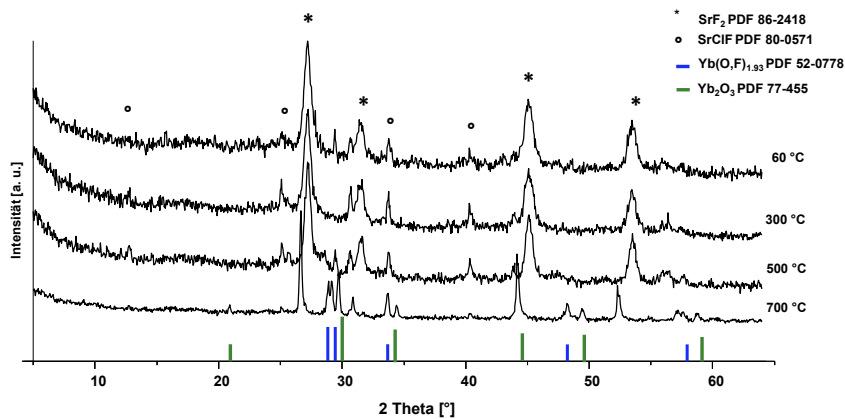


Abbildung 60.: Röntgenpulverdiffraktogramme des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0.37$) nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen.

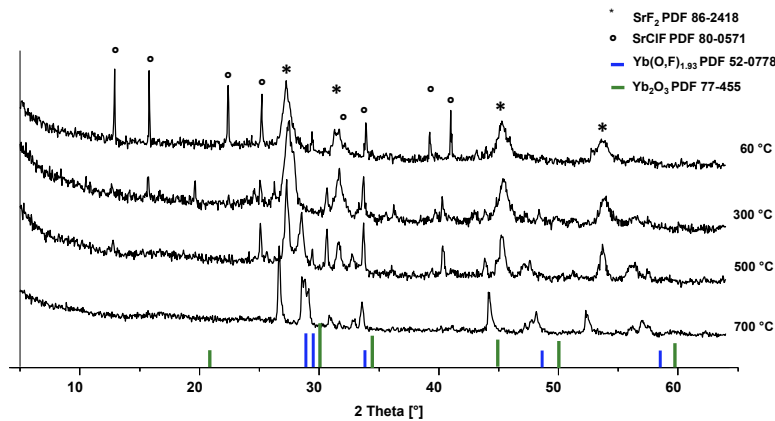


Abbildung 61.: Röntgenpulverdiffraktogramme des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0.44$) nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen.

Die Verwendung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Präkursor führt zwar nicht zur Bildung der dotierten SrClF -Phasen, aber ermöglicht, ebenso wie $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, die Synthese von nichtstöchiometrischen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phasen bzw. festen Lösungen von YbF_3 in SrF_2 als transparente Sole mit Solpartikeln im

unteren Nanometerbereich. Die erhaltenen Produkte weisen ein ähnliches Verhalten bei thermischer Behandlung sowie vergleichbare Kristallit- und Partikelgrößen auf. Letztendlich konnte damit gezeigt werden, dass die Synthese von transparenten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solen bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel sowie geeigneten wasserlöslichen Präkursoren zu stabilen transparenten Solen der gemischten Systemen SrF_2 - YbF_3 führt.

5.5 Herstellung von Nanokompositen auf Basis von *nano*- $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$

Die Synthese von transparenten Nanokompositen ausgehend von transparenten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solen ist bislang nicht gelungen. Dies liegt darin begründet, dass Wasser, welches wie vorher gezeigt das geeignete Lösungsmittel zur Synthese von transparenten Solen ist, mit den hydrophoben Dimethacrylaten TEGDMA und HDDMA nicht mischbar ist. Man erhält zunächst zwei nicht mischbare Phasen. Beim Entfernen des Lösungsmittels wird eine Eintrübung beobachtet, die durch Zusatz von verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stabilisatoren und Additiva nicht aufgehoben werden konnte. Auch der Weg der direkten Synthese im Dimethacrylat, in Anlehnung an die Synthese von SrF_2 -basierten Nanokompositen, führte nicht zur Bildung von transparenten Materialien. Ebenso erzielte die Redispersion des entsprechenden Xerogels im TEGDMA keine Erfolge.

Die trüben TEGDMA-Suspensionen lassen sich ohne Probleme mittels UV- und thermischer Polymerisation aushärten. Die erhaltenen Volumenkörper weisen selbst bei kleinen Festkörperanteilen von ca. 5 Gew.-% eine Trübung auf. Im Zuge der Entfernung des Lösungsmittels werden die zuvor stabil vorliegenden Sole destabilisiert, so dass eine Agglomeration der Nanopartikel zu größeren Einheiten stattfindet und diese Destabilisierung letztlich in einer Eintrübung und einer allmählichen Sedimentation resultiert. Unter der Annahme, dass es sich um größere Einheiten der agglomerierten Nanopartikel handelt, ist davon auszugehen, dass diese einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Materials haben, da eine homogene Dispersion der Partikel in der organischen Matrix nicht mehr garantiert werden kann und als dessen Folge eine Phasenseparation auftreten kann. Insgesamt aber ist eine umfassende Untersuchung der mechanischen und optischen Eigenschaften notwendig, um eine genaue Beurteilung der Folgen des Verlusts der Transparenz machen zu können und die genauen Auswirkungen auf die Eigenschaften der Materialien zu bestimmen.

So wie die Synthese der Nanopartikel im Wasser Vorteile bezüglich der Löslichkeit der Präkursoren und im Hinblick auf Umweltfreundlichkeit liefert, so bringt sie für die Synthese von dimethacrylatbasierten Nanokompositen im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln erhebliche Nachteile. Die schlechte Mischbarkeit des polaren Wassers mit der hydrophoben Komponente

(TEGDMA) kann durch den Zusatz von einem hydrophilen polaren Monomer (z. B. HEMA, 2-Hydroxyethylmethacrylat) aufgehoben werden, da HEMA den hydrophilen Charakter des hydrophoben TEGDMA erhöht. Alternativ sollte die Synthese der Sole in einem weniger polaren und weniger hydrophilen Lösungsmittel durchgeführt werden, um eine gute Mischbarkeit mit dem hydrophoben TEGDMA zu erzielen. Eine Optimierung der Synthese im Hinblick auf die Herstellung von Nanokompositen ist daher erstrebenswert.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde erstmals die Synthese von transparenten Solen im gemischten System SrF_2 - YbF_3 vorgestellt. Bei den erhaltenen Solpartikeln handelt es sich um feste Lösungen des YbF_3 im kubischen Gitter des SrF_2 , die als nichtstöchiometrische Phasen der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0.53$) beschrieben werden können. Mittels TEM konnte die Bildung einer solchen Phase belegt und die Bildung von *core-shell*-Partikeln ausgeschlossen werden. Die Sole weisen laut DLS eine monodisperse Partikelgrößenverteilung mit hydrodynamischen Partikelgrößen von 30 nm auf. Obwohl sie in einem wässrigen Milieu vorliegen, weisen diese Sole bei einer Konzentration von $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eine Langzeitstabilität auf. Über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren werden weder eine Agglomeration noch eine Eintrübung noch eine Viskositätssteigerung und folglich auch keine Gelierung dieser Sole beobachtet. Sie weisen auch keine Änderung in der Kristallitgröße oder in der Größe der hydrodynamischen Solpartikeldurchmesser auf, was ferner den Prozess der Ostwald-Reifung innerhalb des untersuchten Zeitraums ausschließt.

Eine umfassende Charakterisierung der erstmals über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese erhaltenen nichtstöchiometrischen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phasen mit $x=0.12$ - 0.62 und ihres Verhaltens nach thermischer Behandlung erfolgte mittels XRD und den aus den Diffraktogrammen berechneten Gitterkonstanten. Anhand der Verschiebung der Reflexe des kubischen SrF_2 wurde die Bildung der $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phasen des Fluorit-Typs für alle untersuchten Systeme gezeigt. Dabei weisen diese Phasen einen großen Homogenitätsbereich mit großen Konzentrationen an strukturellen Defekten auf. Mit dem Einbau zunehmend größerer Yb-Konzentrationen in das SrF_2 -Gitter wird gleichzeitig eine Abnahme der Gitterkonstanten verzeichnet. Nach thermischer Behandlung der festen Lösungen bei 700°C wird hingegen eine Zunahme der Gitterkonstanten beobachtet, was gleichzeitig von der Bildung einer Yb-armen SrF_2 -Phase und der Bildung von Ytterbiumoxofluoridphasen begleitet wird.

Die von transparenten Solen ausgehende Herstellung transparenter Nanokompositmaterialien auf Dimethacrylatbasis ist bislang nicht gelungen. Grund dafür ist die schlechte Kompatibilität der Sole zu der organischen Matrix, was wiederum auf die schlechte Mischbarkeit von Wasser mit dem Dimethacrylat TEGDMA zurückzuführen ist. Die daraus resultierenden Volumenkörper zeichnen sich

durch eine starke Trübung aus, was auf das Vorhandensein stark agglomerierter Partikel deutet. Möglichkeiten der Stabilisierung der Partikel, wie sie erfolgreich im SrF_2 - und YbF_3 -System durchgeführt wurden, führten bislang zu keinem Erfolg.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Nach dem heutigen Kenntnisstand ist die Anwendung von Fluoriden die effektivste Methode der chemischen Kariesprophylaxe. Zum wissenschaftlichen Hintergrund der kariesprotektiven Wirkungsweise der Fluoride existieren zahlreiche Fachartikel, Untersuchungen sowie Studien. Der Nutzen des Fluorids für die Kariesresistenz gilt heutzutage als bewiesen und unumstritten. Seit Jahrzehnten etabliert und bereits bewährt ist die topische Fluoridapplikation in Form verschiedenster Mundhygieneartikel, welche allesamt lösliche Fluoride enthalten. Es hat sich gezeigt, dass die kariesprotektive Wirkung insgesamt weder von der Applikationsform noch von der Art des Fluorids abhängt, sondern vielmehr von der Dauer des Verbleibs des Fluorids auf der Zahnschmelzoberfläche. Für einen maximalen kariesprotektiven Effekt sind demnach eine hohe Applikationsfrequenz und die Verwendung einer möglichst hohen Konzentration des Fluorids erforderlich.

Moderne Konzepte zur Behandlung der Initialkaries oder der bereits fortgeschrittenen Karies basieren zunehmend auf so genannten minimal-invasiven Methoden, zu denen u.a. die Kariesinfiltration und die Füllungstherapie gehören. Die gewünschten Eigenschaften der dabei verwendeten Dentalmaterialien, wie z.B. chemische und mechanische Stabilität, antibakterielle Eigenschaften, langfristiger karieshemmender Effekt und sichere diagnostische Abgrenzung, können durch den Einbau eines anorganischen Füllkörpers in die entsprechenden Dentalkomposite erreicht werden. Schwerlösliche Metallfluoride garantieren eine kariesprotektive Wirkung über einen wesentlich längeren Zeitraum als herkömmliche lösliche Fluoride. Der Einsatz nanoskaliger Metallfluoride ermöglicht zudem die Herstellung von Dentalkompositen mit einem großen Anteil an fluoridischen Partikeln, ohne dabei die positiven Eigenschaften signifikant zu ändern. Der Einbau eines hohen Anteils von fluoridischen Nanopartikeln in die organische Matrix und eine homogene Verteilung dieser stellten bisher eine große Herausforderung dar.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Syntheseansatz zur Herstellung von transparenten Nanokompositmaterialien für einen potentiellen Einsatz in der Zahnmedizin vorgestellt. Mit Hilfe der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese konnten transparente Strontium- und Ytterbiumfluoridsole hoher Konzentration hergestellt werden, die aufgrund ihrer Viskosität, Transparenz, Stabilität und Partikelgröße zur Herstellung von transparenten Nanokompositen mit einem hohen Anteil an anorganischen Komponenten geeignet sind. Über die beiden hier vorgestellten Methoden, die direkte Synthese des *nano*-SrF₂ im Monomer unter Einsatz von Dispergieradditiva sowie die Mischung des transparenten Ytterbium-Sols mit dem Monomer ohne Verwendung von Stabilisatoren, konnten transparente Kompositmaterialien auf Dimethacrylatbasis in Form von Volumenkörpern hergestellt werden, die bis zu 13 Gew.-% an Sr bzw. 40 Gew.-% an Yb enthalten.

Im Rahmen einer interdisziplinären Kooperation mit Zahnmedizinern sind im nächsten Schritt eine Untersuchung der Verwendbarkeit nanoskaliger Metallfluoride in zahnmedizinischen Materialien

sowie die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften hier dargestellter Nanokompositmaterialien sinnvoll.

Schwerpunkt dieser Arbeit war zum einen die Charakterisierung der erhaltenen Sole hinsichtlich der Partikelgröße und Kristallinität der Solpartikel und zum anderen die Untersuchung des Alterungsprozesses der Sole. Sowohl die hydrodynamischen Partikeldurchmesser der über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese hergestellten transparenten SrF_2 -Sole, die mittels DLS ermittelt wurden, als auch die aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen konnten auf unter 10 nm geschätzt werden. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie konnte die Kristallinität der SrF_2 -Nanopartikel gezeigt und ihre Größe von ca. 5 nm bestimmt werden. Die erhaltenen Sole sind hoch transparent und liegen anfangs niedrig viskos vor. Mit der Zeit allerdings wurde eine Viskositätssteigerung verzeichnet, innerhalb weniger Monate trat auch eine Gelierung der Sole auf. Mit Hilfe von WAXS-Experimenten wurde dieser Prozess verfolgt. Eine Ostwald-Reifung der Partikel konnte anschließend ausgeschlossen werden, da keine Zunahme in den Kristallitgrößen beobachtet wurde. Vielmehr ist die Gelierung auf den Einfluss des Wassers, welches während der Veresterungsreaktion im Sol-System gebildet wird, zurückzuführen. Mit Hilfe der NMR wurde dessen Bildung verfolgt. Es stellte sich heraus, dass das Estergleichgewicht mit der Bildung des transparenten Gels korreliert. Desweiteren wurden Untersuchungen zum Mechanismus der Fluorolyse des Präkursors Strontiumacetat-Hemihydrat zum SrF_2 durchgeführt, indem das Sr-zu-F-Verhältnis während der Synthese variiert wurde. So konnte mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt werden, dass bei kleinen Sr-zu-F-Verhältnissen verschiedene Solvate des Strontiumacetats existieren. Eine neue Verbindung mit Essigsäure als Solvatmolekül konnte im Rahmen dieser Arbeit isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Weiterhin konnte mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie Röntgenpulverdiffraktometrie bei einem Sr-zu-F-Verhältnis von 1:1 die Bildung einer kristallinen fluorhaltigen Spezies nachgewiesen werden, ohne bislang den röntgenographischen Befund in Form einer Strukturanalyse dafür liefern zu können. Diese Spezies kann aber als Intermediat der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese des SrF_2 angesehen werden.

Diese hier durchgeführten Untersuchungen vermögen einen Beitrag zum Verständnis der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese der SrF_2 -Sole sowie ihres Alterungsverhaltens zu leisten. Die aus diesen Ergebnissen abgeleiteten Erkenntnisse können auf weitere Systeme, wie beispielsweise CaF_2 und BaF_2 , übertragen werden, da auch bei diesen Systemen u.a. die Gelierung ein ähnliches Problem darstellt.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit erstmalig die Herstellung von hoch transparenten Ytterbiumfluorid-Solen hoher Konzentration mit Hilfe der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese vorgestellt. Mittels DLS, XRD, TEM und IR wurden die Sole hinsichtlich ihrer Partikelgröße und ihres Alterungsverhaltens untersucht. Die mit Hilfe der DLS bestimmten hydrodynamischen

Partikelgrößen befinden sich im unteren Nanometerbereich. Zudem zeigen DLS-Untersuchungen eine konzentrationsabhängige Partikelgrößenverteilung. Das Sol mit der kleinsten Konzentration weist dabei Partikel mit den größten hydrodynamischen Durchmessern auf, wobei diese mit 10 nm im unteren Bereich liegen. Weiterhin wurden zur Untersuchung des Alterungsverhaltens der Sole die DLS und die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Mit zunehmender Alterungszeit der Sole werden diese immer trüber bis eine Sedimentation beobachtet wird. Dieses Verhalten ist ebenfalls konzentrationsabhängig, d. h. dass höher konzentrierte Sole wesentlich schneller eintrüben, und kann auf Umstrukturierungsprozesse zurückgeführt werden. Das Xerogel besteht aus agglomerierten Nanopartikeln, die bei Raumtemperatur röntgenamorph sind. Bei höheren Temperaturen ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird die Bildung des YbF_3 beobachtet. Die Synthese erfolgt ausgehend vom Ytterbiumacetat, welches zunächst mit TFA modifiziert und anschließend unterstöchiometrisch fluoriert wird. Es ist gelungen, den eigentlichen Präkursor dieser Synthese, ein Ytterbiumacetat-trifluoracetat, zu isolieren und seine Struktur zu bestimmen. Mit Hilfe der definierten Struktur des Präkursors sowie einer weiteren neuen Yb(III)-Verbindung, die kristallisiert werden konnte, war es möglich, strukturelle Informationen über das Produkt und einen Einblick in die Sol-Gel-Synthese zu erhalten, obgleich ein Mechanismus bislang nicht postuliert werden kann.

Die Synthese von transparenten Ytterbium-Solen bietet eine Grundlage für die Herstellung nanoskaliger Fluoride der Lanthanoide. In der Zahnmedizin sind diese aufgrund ihrer hohen Röntgenopazität von großem Interesse. Da die Ordnungszahl der verwendeten Elemente auf die Röntgenopazität des Dentalmaterials einen größeren Einfluss hat als der prozentuale Gewichtsanteil, ist die Synthese von transparenten Solen der Fluoride der Seltenen Erden wie z.B. des Lanthan und Cer, aber auch des Scandiums und Yttriums von Interesse und kann in weiteren Arbeiten verfolgt werden.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurde die fluorolytische Sol-Gel-Synthese erfolgreich auf die Herstellung transparenter Sole im gemischten System $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ angewendet. Es konnte ein niedrig viskoses, transparentes Sol des *nano*- $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ durch den Einbau von ca. 50 mol-% Yb in das kubische Gitter des SrF_2 erhalten werden. Dieses Sol besitzt eine monodisperse Partikelgrößenverteilung. Die Solpartikel weisen einen hydrodynamischen Partikeldurchmesser von 30 nm auf. Obwohl Wasser als Lösungsmittel verwendet worden ist, weisen die Sole weder in Bezug auf eine Änderung der Kristallitgröße noch der Viskosität, noch der Transparenz Anzeichen von Solalterung auf und liegen über einen langen Zeitraum stabil vor. Die Bildung nichtstöchiometrischer Phasen konnte einerseits anhand der Verschiebung der Reflexe des kubischen SrF_2 in Richtung höherer Winkel im Diffraktogramm sowie andererseits anhand der Netzebenenabstände, die aus TEM-Aufnahmen berechnet wurden, gezeigt werden. Mit zunehmendem Anteil an Yb im SrF_2 -Gitter weisen die $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Partikel sowohl eine kleinere Gitterkonstante, was auf den Einbau des kleineren Yb^{3+} -

Kationen zurückgeführt werden kann, als auch eine Abnahme in der Kristallitgröße auf. Nach thermischer Behandlung der Phasen bei hohen Temperaturen (700 °C) werden die Bildung von Ytterbiumoxid, Ytterbiumoxofluorid-Phasen und die gleichzeitige Bildung von Yb-armen SrF_2 -Phasen, die mit der Zunahme der Gitterkonstanten einhergeht, beobachtet.

Auf dem hier neu vorgestellten Ansatz der Synthese von Nanopartikeln nichtstöchiometrischer Phasen im SrF_2 - YbF_3 -System können nachfolgende Arbeiten aufbauen. Besonders interessant und für Anwendungen in der Optik sehr vielversprechend sind Nanopartikel der mit Seltenen Erden dotierten Erdalkalimetallfluoride, welche Upconversion-Eigenschaften aufweisen. Im Arbeitskreis laufen bereits erfolgreich Arbeiten zur fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von $\text{MF}_2:\text{Ln}^{3+}$ -Nanopartikeln ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) mit lumineszierenden Eigenschaften. Ein Ansatz, der in dieser Arbeit nicht verfolgt werden konnte, aber durchaus Potential für Anwendungen besitzt, ist die Synthese von *core-shell*-Nanokristallen mit Upconversion-Eigenschaften. Durch die Kombination der verschiedenen Fluoride kann auf diese Weise eine Verbesserung der Eigenschaften der Materialien erreicht werden, so z. B. eine verbesserte Emissionsintensität. In der Literatur werden solche Nanokristalle mit Kern-Schale-Strukturen wie z.B. $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Er}/\text{SrF}_2$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CaF}_2$ und $\text{LaF}_3/\text{CaF}_2$ bereits beschrieben, wobei ihre Synthese nachwievor eine Herausforderung darstellt.[173],[174]

Der Einbau der hier erhaltenen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Nanopartikel in eine organische Matrix und der Erhalt eines transparenten Nanokompositmaterials sind im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, da das wässrige Sol eine schlechte Mischbarkeit gegenüber Dimethacrylat TEGDMA aufweist. Der potentielle Einsatz dieser in Wasser dispergierten Nanopartikel zur Steigerung der Effektivität der Polymerisation dentaler Kunststoffe ist in der hier untersuchten Form kritisch zu betrachten und bedarf deshalb weiterer Optimierungen. In den letzten Jahren ist das Interesse an lumineszierenden Ln^{3+} -dotierten Erdalkalimetallfluoriden aufgrund ihrer möglichen Anwendungen als Biomarker in biomedizinischen Applikationen gestiegen. Um aber erfolgreich in *in-vivo*-Untersuchungen eingesetzt werden zu können, müssen die Nanopartikel in physiologischen Lösungen dispergierbar sein.[175] Der hier gezeigte Syntheseansatz ist für diese Art der Anwendung gerade deshalb so geeignet, weil gezeigt werden konnte, dass der Einsatz verschiedener wasserlöslicher Präkursoren zu transparenten wässrigen Solen führt.

Diese Arbeit vermag die Grundlage für die Herstellung zahnmedizinrelevanter Materialien auf Basis von *nano*-Metallfluoriden zu bieten. Vorgestellt wurde die Synthese monodisperser Partikel im unteren Nanometerbereich, die für die Herstellung von Nanokompositen geeignet sind, welche in der Zahnmedizin Anwendung finden können. Die Untersuchungen zur Rolle des Präkursors und des verwendeten Lösungsmittelsystems hinsichtlich der Stabilität, des Alterungsprozesses der Sole und des Vorhandenseins intermediärer Phasen im SrF_2 und YbF_3 -System tragen zum besseren Verständnis der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese nanoskaliger Metallfluoride bei. Ein besseres Verständnis des

Alterungsprozesses ist für die Herstellung langzeitstabiler, hoch konzentrierter Sole sowie für ihre weitere Verarbeitung, hier insbesondere für die Herstellung von Nanokompositen mit einstellbaren Eigenschaften, bedeutsam. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können für Synthesen weiterer Metallfluoride oder metallfluoridbasierter Materialien verwendet werden, die wiederum nicht nur in der Dentalmedizin mögliche Anwendungen finden, sondern beispielsweise auch in der Optik und Medizin von Interesse sind.

7. Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den in der unten stehenden Tabelle angegebenen Herstellern bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Monomere TEGDMA und HDDMA sowie die Bisphosphonsäuren und Disperbyk[®] wurden von der *DMG GmbH* (Hamburg) zu Forschungszwecken bereitgestellt.

Strontiumacetat-Hemihydrat	Aldrich
Strontiumhydroxid-Octahydrat, 95 %	Aldrich
Strontiumcarbonat, ≥ 98 %	Aldrich
Ytterbiumoxid, 99.9 %	Chempur
Essigsäure, ≥ 99.8 %	Roth
Ethanol, ≥99.8 %	Roth
Methanol, ≥99.6 %	Aldrich
Trifluoressigsäure, ≥99.9 %	Roth
Span [®] 20	Aldrich
Span [®] 80	Aldrich
Benzoylperoxid, 75 %	Aldrich
2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid, 97 %	Aldrich
Phenylphosphonsäure, 98 %	Aldrich

7.2 Synthesevorschriften

Synthese von SrF₂-Solen und Xerogelen

Die Synthese der SrF₂-Sole erfolgte in Polypropylengefäßen. Eine entsprechende Menge Strontiumacetat-Hemihydrat wurde in Essigsäure unter leichtem Erwärmen gelöst, wobei eine klare Lösung entstand. Zu der Lösung wurde anschließend Ethanol (HOAc/EtOH=1:3 v/v) zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausgefallen ist. Eine stöchiometrische Menge an HF gelöst in Ethanol (14.6 M) wurde zu der Suspension gegeben. Nach dem Rühren (bis zu 2 Tagen) wurden transparente SrF₂-Sole erhalten. Zur Erhaltung des Xerogels wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Feststoff unter Vakuum (60 °C) getrocknet.

Kristallisation von Sr(CH₃COO)₂(CH₃COOH)(H₂O)₂ · CH₃COOH (I)

In 5 mL Essigsäure wurde 1 g Strontiumacetat-Hemihydrat in der Wärme gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurden nach ca. 2 Woche farblose Kristalle erhalten. Elementaranalyse [Gew.-%] für C₈H₁₈O₁₀Sr, gef.: C 27.98, H 4.66; ber.: C 26.5, H 4.97.

Synthese von Ytterbium-Solen und Xerogelen

Zunächst wurde Ytterbiumoxid in Essigsäure und Wasser unter Rückfluss erhitzt bis eine klare Lösung des Ytterbiumacetat-Tetrahydrats erhalten wurde. Um das wasserfreie Ytterbiumacetat zu erhalten, wurde der Feststoff anschließend für mehrere Stunden bei 90 °C unter Vakuum getrocknet. Zur Herstellung eines 0.1 M Sols wurden 1.75 g (5 mmol) wasserfreies Ytterbiumacetat in 50 mL Methanol gegeben und für ca. 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden zu der Suspension 0.8 mL (10 mmol) TFA zugegeben und die entstandene klare Lösung für 1 Stunde am Rückfluss erwärmt. Anschließend wurden zu der Lösung unter Rühren 0.42 mL einer wasserfreien methanolischen HF-Lösung (10 mmol, 23.87 M) zugegeben. Nach 1 Tag Rühren wurde ein transparentes Sol erhalten. Zur Erhaltung des Xerogels wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Feststoff bei 60 °C unter Vakuum getrocknet.

Kristallisation von $[(H_2O)Yb(CF_3COO)_2(CH_3COO)]_n \cdot n[CH_3COOH]$ (2)

In Wasser wurden 0.7 g Ytterbiumacetat mit 0.38 mL TFA versetzt und für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Kristallisation erfolgte bei Raumtemperatur nach langsamer Verdampfung des Lösungsmittels. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Elementaranalyse [Gew.-%] für $C_8H_9O_9F_6Yb$, gef.: C 17.19, H 1.57; ber.: C 17.97, H 1.68.

Kristallisation von $Yb_6F_8(CF_3COO)_{10}(H_2O)_6 \cdot 2\ TEGDMA$ (3)

Einkristalle der Verbindung **3** wurden aus dem Ytterbium-Sol erhalten. Hierzu wurden 50 mL eines 1 M $\{YbF_2(CF_3COO)\}$ -Sols mit 10 mL TEGDMA versetzt und die flüchtigen Bestandteile bei 40 °C unter Vakuum entfernt. Nach ca. 2 Wochen wird im Reaktionsgemisch die Bildung von farblosen Kristallen beobachtet.

Herstellung von Kompositvolumenkörpern

Die Darstellung transparenter Komposite mit SrF_2 als anorganische Komponente erfolgt auf dem Weg der direkten Synthese. Zur Darstellung wurde die entsprechende Menge an Strontiumacetat-Hemihydrat in einem Polypropylengefäß in TEGDMA suspendiert und anschließend stöchiometrisch mit ethanolischer HF-Lösung umgesetzt. Nach 1-2 Tagen wird zu der trüben Suspension die entsprechende Menge an Dispergieradditiv zugesetzt und für weitere 1-2 Tage gerührt bis eine Aufklärung beobachtet wird. Anschließend wird ein Radikalstarter (0.2 % Benzoylperoxid) zugegeben und das Material auspolymerisiert. Die thermische Polymerisation erfolgte bei Temperaturen zwischen

90-110 °C innerhalb weniger Stunden. Vorher wurde das Material thermisch für 1 Tag bei Temperaturen von 60-80 °C vorbehandelt, um Lösungsmittelreste vollständig zu entfernen.

Die Darstellung transparenter Ytterbium-haltiger Volumenkörper erfolgte zunächst durch Mischung einer entsprechenden Menge an transparentem Sol mit dem Monomer. Nach anschließender Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum bei max. 40 °C wurde 0.2 % an Radikalstarter (Benzoylperoxid) zugegeben und die Mischung für 1 Tag bei 60-80 °C thermisch vorbehandelt, um Lösungsmittelreste vollständig zu entfernen. Anschließend erfolgte die thermische Polymerisation bei 90-110 °C innerhalb weniger Stunden. Der Anteil an anorganischer Komponente im Kompositmaterial wurde durch die entsprechende Menge und Konzentration des eingesetzten Sols eingestellt.

Synthese von $Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ -Nanopartikeln

Zur Darstellung wurden Strontiumacetat-Hemihydrat und wasserfreies Ytterbiumacetat im gewünschten molaren Sr-zu-Yb-Verhältnis in Wasser gelöst und anschließend stöchiometrisch mit methanolischer HF-Lösung umgesetzt. Ein transparentes Sol wurde nach 2-3 Tagen erhalten. Zur Erhaltung des Xerogels wurde das Lösungsmittel bei 50 °C unter Vakuum entfernt. Die thermische Behandlung der Proben erfolgte in Platintiegeln bei der entsprechenden Temperatur für 3 Stunden in Sauerstoffatmosphäre.

7.3 Allgemeine Arbeitstechniken

Flüssig-NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs Bruker AV 400 aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Signale ist in Einheiten der δ -Skala registriert (ppm-part per million). Die chemische Verschiebung ist in Referenz zu Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C) und H_3PO_4 (^{31}P) angegeben. Als interner Standard diente das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels (C_6D_6 : $\delta = 7.20$ (^1H -NMR) und 128.51 (^{13}C -NMR) ppm. Zur Auswertung und Darstellung der Spektren wurde die Software *dmfit11* verwendet.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -MAS-NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs Bruker Avance 400 aufgenommen ($B_0 = 9.4$ T). Für die Messung wurde ein 2.5 mm bzw. 4 mm Rotor verwendet. Die Rotationsfrequenzen sind in den entsprechenden Bildunterschriften vermerkt. Die Resonanzen der chemischen Verschiebung in den ^{19}F -MAS-NMR-Spektren wurden auf Trichlorfluormethan und in den

^1H - und ^{13}C -Spektren auf Tetramethylsilan als externen Standard referenziert. Die Auswertung und Darstellung der Spektren wurde mit dem Programm *dmfit11* durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Die Messung der IR - Spektren erfolgte mit dem MTEC Digilab Excalibur Series FTS300 Spektrometer. Feste Proben wurden mit KBr vermengt und als Presslinge präpariert. Die ATR-Spektren wurden am selben Spektrometer unter Verwendung eines MKII Golden GateTM Single Reflection ATR-Systems mit aufgenommen. Alle Spektren wurden im Wellenzahlenbereich von 4000 - 400 cm^{-1} bei Raumtemperatur aufgenommen.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden in Kooperation mit Dr. H. Kirmse (Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin) durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem JEOL TEM/STEM 2200 FS, mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Feldemissionsquelle. Als Detektor für die EDXS-Messung diente ein SDD (*Silicon drift detector*). Als Probenträger diente ein Kupfer-Netz mit Kohlelochfilm (300 mesh). Die Partikel wurden durch Eintauchen des TEM-Netzes in das entsprechende Sol oder eine Suspension auf das Netz aufgebracht. Die Probenträger wurden anschließend bei 50 °C getrocknet. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit *ImageJ*.

C,H,N-Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Chemie der Humboldt- Universität zu Berlin mittels eines C,H,N-Analysators Leco CHNS-932 durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung und Viskosität

Die Messung der Viskositäten erfolgte mit einem Kugelfallmikroviskosimeter vom Typ Viscometer der Firma Anton Paar. Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wurden Glaskapillaren mit 1.6 mm bzw. 1.8 mm Innendurchmesser verwendet. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die DLS-Experimente wurden an einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments durchgeführt. Die Sole wurden vor der Messung gefiltert (\varnothing 0.45 μm , Nylon-Spritzenfilter). Die Messung der Sole erfolgte in PMMA-Küvetten bei einer Temperatur von 25 °C. Jeweils drei Messreihen, mit je 10 Einzelmessungen á 8 s wurden durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt.

Thermische Analyse

Das thermische Verhalten der Xerogele wurde durch zeitgleich gekoppelte TA-MS-Messungen in Stickstoffatmosphäre untersucht. Ein NETZSCH Thermoanalysator STA 409 C Skimmer® System gekoppelt mit einem Balzers QMG 421 wurde verwendet, um die thermoanalytischen Kurven zusammen mit den Ionenströmen aufzuzeichnen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min, die Abkühlrate 20 K/min.

Röntgenbeugungsexperimente

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung der $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (40mA, 40 kV) am XRD 3003 TT der Firma Seiffarth erhalten. Die Darstellung der Diffraktogramme und Bestimmung der Halbwertsbreiten zur Berechnung der Kristallitgrößen erfolgte mit *Origin9*.

WAXS-Experimente wurden von Dr. F. Emmerling (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM) durchgeführt. Für WAXS Experimente wurde eine Ultraschallfalle (tec5 AG, Oberursel, Deutschland) als Probenhalter eingesetzt. In einem typischen Experiment wurde ein Tropfen mit einem Volumen von etwa 4 μL in die Ultraschallfalle mittels einer Eppendorfpipette (Größe 0.5-10 μL , Eppendorf, Deutschland) injiziert. Die Probe bleibt auch nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in einer festen Position während der gesamten Messung. Die *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente wurden an der μSpot Beamline (BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) durchgeführt. Die Experimente wurden bei einer Wellenlänge von 1,03358 Å mit einem Doppel-Kristallmonochromator (Si 111) durchgeführt. Gestreute Intensitäten wurden 200 mm hinter der Probenposition mit einem zweidimensionalen Röntgendetektor (MarMosaic, CCD 3072 \times 3072 Pixel) aufgenommen. Die erhaltenen Beugungsbilder wurden unter Verwendung des Programms *FIT2D* in Diffraktogramme der Intensität gegen den Beugungswinkel umgewandelt.

Literaturverzeichnis

- [1] P. E. Petersen, "The World Oral Health Report 2003," 2003.
- [2] H. H. K. Xu, J. L. Moreau, L. Sun, and L. C. Chow, "Strength and fluoride release characteristics of a calcium fluoride based dental nanocomposite.," *Biomaterials*, vol. 29, no. 32, pp. 4261–4267, Nov. 2008.
- [3] H. H. K. Xu, J. L. Moreau, L. Sun, and L. C. Chow, "Novel CaF₂ nanocomposite with high strength and fluoride ion release.," *J. Dent. Res.*, vol. 89, no. 7, pp. 739–745, Jul. 2010.
- [4] E. Kemnitz, U. Gross, S. Rüdiger, and C. S. Shekar, "Amorphous metal fluorides with extraordinary high surface areas.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 42, no. 35, pp. 4251–4, Sep. 2003.
- [5] J. Noack, C. Fritz, C. Flügel, F. Hemmann, H.-J. Gläsel, O. Kahle, C. Dreyer, M. Bauer, and E. Kemnitz, "Metal fluoride-based transparent nanocomposites with low refractive indices.," *Dalton Trans.*, vol. 42, no. 16, pp. 5706–10, Apr. 2013.
- [6] Y. Guo, "Novel nanoscopic FeF₃–based materials : synthesis , characterisation, and catalytic applications," Humboldt-Universität zu Berlin, 2013.
- [7] L. Di Carlo, D. E. Conte, E. Kemnitz, and N. Pinna, "Microwave-assisted fluorolytic sol-gel route to iron fluoride nanoparticles for Li-ion batteries.," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 4, pp. 460–2, Jan. 2014.
- [8] H. E. Schroeder, *Pathobiologie oraler Strukturen: Zähne, Pulpa, Parodont*, 3. Auflage. S. Karger, Basel, 1997.
- [9] E. Buddecke, *Biochemische Grundlagen der Zahnmedizin*. de Gruyter, Berlin, 1981.
- [10] C. Robinson, R. C. Shore, S. J. Brookes, S. Strafford, S. R. Wood, and J. Kirkham, "The Chemistry of Enamel Caries," *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, vol. 11, no. 4, pp. 481–495, Jan. 2000.
- [11] H. Heuser, "Die Struktur des menschlichen Zahnschmelzes im oberflächenhistologischen Bild," *Arch. oral. Biol.*, vol. 4, pp. 50–58, 1961.
- [12] P. Gängler, T. Hoffmann, B. Willershausen, N. Schwenzer, and M. Ehrenfeld, *Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie*, 2. Auflage. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2005.
- [13] M. Hannig and C. Hannig, "Der initiale orale Biofilm – pathogen oder protektiv?," *Oralprophylaxe Kinderzahnheilkd.*, vol. 29, no. 2, pp. 73–82, 2007.
- [14] E. C. Moreno and H. C. Margolis, "Composition of Human Plaque Fluid," *J. Dent. Res.*, vol. 67, no. 9, pp. 1181–1189, Sep. 1988.
- [15] J. Van Houte, "Role of Micro-organisms in Caries Etiology," *J Dent Res*, vol. 73, no. 3, pp. 672–681, 1994.

- [16] E. a M. Kidd and O. Fejerskov, "What constitutes dental caries? Histopathology of carious enamel and dentin related to the action of cariogenic biofilms.," *J. Dent. Res.*, vol. 83 Spec No, pp. C35–8, Jan. 2004.
- [17] C. Dawes, "What is the critical pH and why does a tooth dissolve in acid?," *J. Can. Dent. Assoc.*, vol. 69, no. 11, pp. 722–4, Dec. 2003.
- [18] R. M. Stephan and B. F. Miller, "The Effect of Synthetic Detergents on pH cHanges in Dental Plaques," *J. Dent. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 53–61, Feb. 1943.
- [19] R. M. Stephan and B. F. Miller, "A Quantitative Method for Evaluating Physical and Chemical Agents which Modify Production of Acids in Bacterial Plaques on Human Teeth," *J. Dent. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 45–51, Feb. 1943.
- [20] H. Meyer-Lückel, S. Paris, and K. Ekstrand, *Karies: Wissenschaft und Klinische Praxis*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2012.
- [21] P. Marsh and M. V. Martin, *Orale Mikrobiologie*, 4. Auflage. georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- [22] P. H. Keyes, "The infectious and transmissible nature of experimental dental caries. Findings and implications," *Arch Oral Biol*, vol. 1, pp. 304–320, 1960.
- [23] P. H. Keyes, "Research in dental caries," *J Am Dent Assoc*, vol. 76, no. 6, pp. 1357–1373, 1968.
- [24] K. G. König and H. R. Mühlemann, "The cariogenicity of refined and unrefined sugar in animal experiments," *Arch Oral Biol*, vol. 12, pp. 1297–1298, 1967.
- [25] K. Rosin-Grget and I. Lincir, "Current concept on the anticaries fluoride mechanism of the action.," *Coll. Antropol.*, vol. 25, no. 2, pp. 703–12, Dec. 2001.
- [26] A. Wiegand, W. Buchalla, and T. Attin, "Review on fluoride-releasing restorative materials-- fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation.," *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 343–62, Mar. 2007.
- [27] H. Chen, K. Sun, Z. Tang, R. V Law, J. F. Mansfield, and H. Clarkson, Brian, "Precipitation from Solution," *Cryst Growth Des.*, vol. 6, no. 6, pp. 1504–1508, 2006.
- [28] A. R. Hagen, "Studies on Fluorapatite," *Calc. Tiss. Res.*, vol. 13, pp. 259–270, 1973.
- [29] A. S. Cole and J. E. Eastoe, *Biochemistry and Oral Biology*. Butterworth & Co Ltd., 1988.
- [30] E. Hellwig, J. Klimek, and T. Attin, *Einführung in die Zahnerhaltung*, 4. Auflage. Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV GmbH, Köln, 2009.
- [31] N. Takahashi and J. Washio, "Metabolomic effects of xylitol and fluoride on plaque biofilm in vivo.," *J. Dent. Res.*, vol. 90, no. 12, pp. 1463–8, Dec. 2011.

- [32] C. van Loveren, V. a M. Gerardu, C. H. Sissons, M. van Bakkum, and J. M. ten Cate, "Effect of various rinsing protocols after use of amine fluoride/stannous fluoride toothpaste on the bacterial composition of dental plaque.," *Caries Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 462–7, Jan. 2009.
- [33] P. Sh, R. Raghu, A. Shetty, P. Gautham, S. Reddy, and R. Srinivasan, "Effect of organic versus inorganic fluoride on enamel microhardness: An in vitro study.," *J. Conserv. Dent.*, vol. 16, no. 3, pp. 203–7, May 2013.
- [34] M. Bizhang, Y.-H. P. Chun, M.-T. Winterfeld, M. J. Altenburger, W. H. M. Raab, and S. Zimmer, "Effect of a 5000 ppm fluoride toothpaste and a 250 ppm fluoride mouth rinse on the demineralisation of dentin surfaces.," *BMC Res. Notes*, vol. 2, p. 147, Jan. 2009.
- [35] E. M. Bentley, R. P. Ellwood, and R. M. Davies, "Fluoride ingestion from toothpaste by young children.," *Br. Dent. J.*, vol. 186, no. 9, pp. 460–2, May 1999.
- [36] R. Seemann, "Untersuchungen zur Kariesprävention in einem Validierung an Beispielen innovativer Präventionsmaßnahmen nach Monoinfektion mit *Streptococcus mutans*," Charite-Universitätsmedizin Berlin, 2005.
- [37] "Welche Risiken ? Welche Kosten entstehen ? Versiegelung Techniken," *Zahnärztliche Zentralstelle Qualitätssicherung im Institut der Deutschen Zahnärzte*, 2010.
- [38] F. Garcia-Godoy, I. Abarzua, M. F. De Goes, and D. C. Chan, "Fluoride release from fissure sealants," *J Clin Pediatr Dent*, vol. 22, pp. 45–49, 1997.
- [39] M. J. Koch, F. García-Godoy, T. Mayer, and H. J. Staehle, "Clinical evaluation of Heliobond F fissure sealant.," *Clin. Oral Investig.*, vol. 1, no. 4, pp. 199–202, Dec. 1997.
- [40] S. Paris, H. Meyer-Lueckel, and a. M. Kielbassa, "Resin Infiltration of Natural Caries Lesions," *J. Dent. Res.*, vol. 86, no. 7, pp. 662–666, Jul. 2007.
- [41] C. Robinson, "Filling without drilling.," *J. Dent. Res.*, vol. 90, no. 11, pp. 1261–3, Nov. 2011.
- [42] H. Meyer-Lückel and S. Paris, "Kariesinfiltration," *Zahnmedizin up2date*, vol. 5, no. 04, pp. 323–340, Aug. 2011.
- [43] S. Paris and H. Meyer-Lueckel, "Infiltrants inhibit progression of natural caries lesions in vitro.," *J. Dent. Res.*, vol. 89, no. 11, pp. 1276–80, Nov. 2010.
- [44] M. Hannig and C. Hannig, "Möglichkeiten und Grenzen der Schmelz- regeneration – eine aktuelle Übersicht," *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, vol. 69, no. 3, pp. 131–142, 2014.
- [45] B. Zimmerli, S. Matthias, F. Jeger, O. Stadler, and A. Lussi, "Kompositmaterialien : Eigenschaften und klinische Anwendung," *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, vol. 120, no. 11, pp. 980–986, 2010.
- [46] N. L. V Carreno, T. C. S. Oliveira, E. Piva, F. B. Leal, G. S. Lima, M. D. Moncks, C. W. Raubach, and F. A. Ogliari, "YbF 3 / SiO 2 Fillers as Radiopacifiers in a Dental Adhesive Resin," *Nano-Micro Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 189–196, 2012.
- [47] N. Attar and a Onen, "Fluoride release and uptake characteristics of aesthetic restorative materials.," *J. Oral Rehabil.*, vol. 29, no. 8, pp. 791–8, Aug. 2002.

- [48] A. D. Wilson and B. E. Kent, "The glass-ionomer cement, a new translucent dental filling material," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 21, no. 11, pp. 313–313, Apr. 1971.
- [49] C. L. Dhondt, E. A. P. De Maeyer, and R. M. H. Verbeeck, "Fluoride Release from Glass Ionomer Activated with Fluoride Solutions," *J. Dent. Res.*, vol. 80, no. 5, pp. 1402–1406, May 2001.
- [50] A. M. Kielbassa and S. Schneider, "Indikationen und Vorteile von equia," *dentalfresh*, vol. 2, pp. 38–40, 2013.
- [51] A. Peutzfeldt, "Resin composites in dentistry: the monomer systems.," *Eur. J. Oral Sci.*, vol. 105, no. 2, pp. 97–116, Apr. 1997.
- [52] S. Krüger, "Untersuchung der Polymerisationsschrumpfung und Quellung moderner Seitenzahnkomposite in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit," Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2009.
- [53] E. Müh, "Organisch-anorganische Hybridmonomere, Makromonomere und Polyelektrolyte für Anwendungen in der Dentalchemie," Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2001.
- [54] F. Lutz and R. W. Phillips, "A classification and evaluation of composite resin systems," *J. Prosthet. Dent.*, vol. 50, no. 4, pp. 480–488, 1983.
- [55] M. Tsotsoria, "De- und Remineralisation von Zahnhartsubstanz unter Anwesenheit von antibakteriellen Füllungswerkstoffen," Ludwig-Maximilians-Universität zu München, 2012.
- [56] Staehle, H J and K. Bößman, "Experimentelle Untersuchungen über die antikariogene Wirkung von Glasionomerkement," *Dtsch Zahnärztl Z*, vol. 39, pp. 532–534, 1984.
- [57] M. Svanberg, "Class II amalgam restorations, glass-ionomer tunnel restorations and caries development on adjacent tooth surface: A 3 -year clinical study," *Caries Res*, vol. 26, pp. 315–319, 1992.
- [58] J. Hick, C. M. Flaitz, and L. M. Silverstone, "Secondary caries formation in vitro around glass ionomer restorations," *Quintess Int*, vol. 17, pp. 527–532, 1986.
- [59] X. Xu and J. O. Burgess, "Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials," *Biomaterials*, vol. 24, no. 14, pp. 2451–2461, Jun. 2003.
- [60] A. Peutzfeldt and E. Asmussen, "Long-term fluoride release from a glass ionomer cement, a compomer, and from experimental resin composites.," *Acta Odontol Scand*, vol. 60, no. 2, pp. 93–97, 2002.
- [61] T. Itota, T. E. Carrick, M. Yoshiyama, and J. F. McCabe, "Fluoride release and recharge in giomer, compomer and resin composite.," *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 789–95, Nov. 2004.
- [62] T. Attin, A. M. Kielbassa, A. M. Plogmann, and S. Hellwig, "Fluoridfreisetzung aus Kompomeren im sauren und neutralen Milieu," *Dtsch Zahnärztl Z*, vol. 51, pp. 675–678, 1996.
- [63] I. Reisbich, "Untersuchungen zur Fluoridabgabe aus Kompomeren," Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2002.

- [64] S. C. Temin and Z. Csuros, "Long-term fluoride release from a composite restorative.," *Dent. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 184–6, Aug. 1988.
- [65] E. A. Glasspoole, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, "A fluoride-releasing composite for dental applications.," *Dent. Mater.*, vol. 17, no. 2, pp. 127–33, Mar. 2001.
- [66] L. Ling, X. Xu, G.-Y. Choi, D. Billodeaux, G. Guo, and R. M. Diwan, "Novel F-releasing composite with improved mechanical properties," *J. Dent. Res.*, vol. 88, no. 1, pp. 83–88, Jan. 2009.
- [67] N. Ilie, "Messmethoden zur Charakterisierung von Kompositfüllungswerkstoffen," Ludwig-Maximilian-Universität München, 2004.
- [68] S. A. Saunders, "Current practicality of nanotechnology in dentistry. Part 1: Focus on nanocomposite restoratives and biomimetics.," *Clin. Cosmet. Investig. Dent.*, vol. 1, pp. 47–61, Jan. 2009.
- [69] F. Branda, "The Sol-Gel Route to Nanocomposites, Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications," Dr. Boreddy Reddy, Ed. InTech, 2011.
- [70] H. K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, and R. Winkler, "The Sol-Gel Process for Nano-Technologies : New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 397–404, 1998.
- [71] G. Schottner, "Hybrid Sol - Gel-Derived Polymers : Applications of Multifunctional Materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3422–3435, 2001.
- [72] B. Yu, H.-N. Lim, and Y.-K. Lee, "Influence of nano- and micro-filler proportions on the optical property stability of experimental dental resin composites," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 10, pp. 4719–4724, Dec. 2010.
- [73] S. T. Ozak and P. Ozkan, "Nanotechnology and dentistry.," *Eur. J. Dent.*, vol. 7, no. 1, pp. 145–51, Jan. 2013.
- [74] B. Aydın Sevinç and L. Hanley, "Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles.," *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, vol. 94, no. 1, pp. 22–31, Jul. 2010.
- [75] I. Mohamed Hamouda, "Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials.," *J. Biomed. Res.*, vol. 26, no. 3, pp. 143–51, May 2012.
- [76] N. Beyth, R. Pilo, and E. I. Weiss, "Antibacterial Activity of Dental Cements Containing Quaternary Ammonium Polyethylenimine Nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [77] L. Li, H. Pan, J. Tao, X. Xu, C. Mao, X. Gu, and R. Tang, "Repair of enamel by using hydroxyapatite nanoparticles as the building blocks," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 34, p. 4079, 2008.
- [78] L. F. Espinosa-Cristóbal, G. a. Martínez-Castañón, R. E. Martínez-Martínez, J. P. Loyola-Rodríguez, J. F. Reyes-Macías, and F. Ruiz, "Antibacterial effect of silver nanoparticles against *Streptococcus mutans*," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 29, pp. 2603–2606, Dec. 2009.

- [79] R. García-Contreras, L. Argueta-Figueroa, C. Mejía-Rubalcava, R. Jiménez-Martínez, S. Cuevas-Guajardo, P. A. Sánchez-Reyna, and H. Mendieta-Zeron, "Perspectives for the use of silver nanoparticles in dental practice.," *Int. Dent. J.*, vol. 61, no. 6, pp. 297–301, Dec. 2011.
- [80] L. F. Espinosa-Cristóbal, G. a Martínez-Castañón, E. J. Téllez-Déctor, N. Niño-Martínez, N. V Zavala-Alonso, and J. P. Loyola-Rodríguez, "Adherence inhibition of *Streptococcus mutans* on dental enamel surface using silver nanoparticles.," *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 33, no. 4, pp. 2197–202, May 2013.
- [81] M. A. Munger, P. Radwanski, G. C. Hadlock, G. Stoddard, A. Shaaban, J. Falconer, D. W. Grainger, and C. E. Deering-Rice, "In vivo human time-exposure study of orally dosed commercial silver nanoparticles.," *Nanomedicine*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2014.
- [82] B. Knop, V. Leisentritt, and U. Schiffner, "Zur Fluoridabgabe von Kompositen nach wiederholter Applikation eines Fluoridgelees," *Oralprophylaxe*, vol. 25, no. 3, pp. 116–119, 2003.
- [83] L. Sun and L. C. Chow, "Preparation and properties of nano-sized calcium fluoride for dental applications.," *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 111–116, Jan. 2008.
- [84] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, "Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals.," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 17, pp. 6661–5, Aug. 2006.
- [85] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, and C.-H. Yan, "Optically active uniform potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from metal trifluoroacetate precursors.," *Dalton Trans.*, no. 40, pp. 8574–81, Oct. 2009.
- [86] P. P. Fedorov, A. a. Luginina, S. V. Kuznetsov, and V. V. Osiko, "Nanofluorides," *J. Fluor. Chem.*, vol. 132, no. 12, pp. 1012–1039, Dec. 2011.
- [87] V. Bartůněk, J. Rak, Z. Sofer, and V. Král, "Nano-crystals of various lanthanide fluorides prepared using the ionic liquid bmimPF₆," *J. Fluor. Chem.*, vol. 149, pp. 13–17, May 2013.
- [88] M. Siemons, T. Weirich, J. Mayer, and U. Simon, "Preparation of Nanosized Perovskite-type Oxides via Polyol Method," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie Anorg. und Allg. Chemier Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 630, no. 12, pp. 2083–2089, Oct. 2004.
- [89] M. He, P. Huang, C. Zhang, F. Chen, C. Wang, J. Ma, R. He, and D. Cui, "A general strategy for the synthesis of upconversion rare earth fluoride nanocrystals via a novel OA/ionic liquid two-phase system.," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 47, no. 33, pp. 9510–2, Sep. 2011.
- [90] L. Pan, M. He, J. Ma, W. Tang, G. Gao, R. He, H. Su, and D. Cui, "Phase and size controllable synthesis of NaYbF₄ nanocrystals in oleic acid/ionic liquid two-phase system for targeted fluorescent imaging of gastric cancer.," *Theranostics*, vol. 3, no. 3, pp. 210–22, Jan. 2013.
- [91] J. Noack, F. Emmerling, H. Kirmse, and E. Kemnitz, "Sols of nanosized magnesium fluoride: formation and stabilisation of nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 38, p. 15015, 2011.
- [92] A. N. D. Derjaguin and L. D. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes.," *Acta Phys. Chim. USSR*, vol. 14, pp. 633–634, 1941.

- [93] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, Inc, 1948.
- [94] E. Wasserle, *Adsorption von kationischen Polyelektrolyten unterschiedlicher Struktur und deren Einfluss auf das Stabilitätsverhalten von Latex-Suspensionen*. München: Herbert Utz Verlag GmbH, München, 1999.
- [95] W. Ostwald, "Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 34, pp. 495–503., 1990.
- [96] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [97] I.-Y. Jeon and J.-B. Baek, "Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles," *Materials (Basel)*., vol. 3, no. 6, pp. 3654–3674, Jun. 2010.
- [98] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 28, pp. 1–63, 2000.
- [99] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment," *Macromolecules*, vol. 30, no. 25, pp. 8000–8009, 1997.
- [100] C. Aymonier, D. Bortzmeyer, R. Thomann, and R. Muelhaupt, "Poly (Methyl methacrylate)/ Palladium Nanocomposites : Synthesis and Characterization of the Morphological , Thermomechanical , and Thermal Properties," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 25, pp. 4874–4878, 2003.
- [101] D. L. Tomasko, X. Han, D. Liu, and W. Gao, "Supercritical fluid applications in polymer nanocomposites," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 407–412, Aug. 2003.
- [102] K. A. Carrado and L. Xu, "In Situ Synthesis of Polymer - Clay Nanocomposites from Silicate Gels," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 1440–1445, 1998.
- [103] G. Kickelbick, "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, pp. 83–114, 2003.
- [104] M. Kim, M. Lee, W. Seo, M. Oh, W. Kim, N. Oh, Y. Lee, and H. Choi, "Radiopacity of restorative composites filled with SiO₂/ZrO₂ core-shell particles," in *18th International Conference on Composite Materials*, 2011, pp. 2–6.
- [105] N. B. Cramer, J. W. Stansbury, and C. N. Bowman, "Recent advances and developments in composite dental restorative materials.," *J. Dent. Res.*, vol. 90, no. 4, pp. 402–16, Apr. 2011.
- [106] J. Noack, L. Schmidt, H.-J. Gläsel, M. Bauer, and E. Kemnitz, "Inorganic-organic nanocomposites based on sol-gel derived magnesium fluoride.," *Nanoscale*, vol. 3, no. 11, pp. 4774–9, Nov. 2011.
- [107] J. Noack, "Über die Sol-Gel Synthese von Magnesiumfluorid und anorganisch-organische Nanokomposite," Humboldt-Universität zu Berlin, 2011.

- [108] D. Ka, M. Seo, H. Choi, E. H. Kim, and S. Y. Kim, "Physical gelation of polar aprotic solvents induced by hydrogen bonding modulation of polymeric molecules.," *Chem. Commun.* (, vol. 46, no. 31, pp. 5722–4, Aug. 2010.
- [109] J. Krishna Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Kemnitz, and J. M. Winfield, "Sol–gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 3, pp. 739–746, Mar. 2006.
- [110] U. Schubert and N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 3. Edition. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [111] S. Wuttke, A. Lehmann, G. Scholz, M. Feist, A. Dimitrov, S. I. Troyanov, and E. Kemnitz, "Investigation of the fluorolysis of magnesium methoxide.," *Dalt. Trans.*, no. 24, pp. 4729–34, Jun. 2009.
- [112] M. Karg, G. Scholz, R. König, and E. Kemnitz, "Mechanistic insight into formation and changes of nanoparticles in MgF₂ sols evidenced by liquid and solid state NMR.," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 8, pp. 2360–6, Feb. 2012.
- [113] C. J. Groombridge, R. K. Harris, K. J. Packer, M. B. Hursthouse, and N. P. C. Walker, "Nuclear magnetic resonance and X-ray evidence of crystal structure for acetates of calcium, strontium, and barium," *J. Solid State Chem.*, vol. 59, no. 3, pp. 306–316, Oct. 1985.
- [114] R. König, *Lokale Strukturen nanoskopischer Aluminiumalkoxidfluoride und chemisch verwandter kristalliner Verbindungen*. disserta Verlag, 2009.
- [115] L. Schmidt, "Synthese und Charakterisierung von Calcium- und Strontiumfluoridsolen für Anwendungen in der Dentalmedizin," Humboldt-Universität zu Berlin, 2011.
- [116] K. Scheurell, R. König, S. I. Troyanov, and E. Kemnitz, "Structural Chemistry of Magnesium Acetates," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 638, no. 9, pp. 1265–1273, Jul. 2012.
- [117] S. Frisoni, S. Brenna, and N. Masciocchi, "Structural characterization of anhydrous and bishydrated calcium hexafluorosilicate by powder diffraction methods," *Powder Diffr.*, vol. 26, no. 04, pp. 308–312, Mar. 2012.
- [118] F.-X. Reichl, K. Mohr, L. Hein, and R. Hickel, *Taschenatlas der Pharmakologie und Toxikologie für Zahnmediziner*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2007.
- [119] K. Ikemura, F. R. Tay, N. Nishiyama, D. H. Pashley, and T. Endo, "Design of New Phosphonic Acid Monomers for Dental Adhesives - Synthesis of acryloxyalkyl 3-phosphonopropionates and Evaluation of their Adhesion- promoting Functions," *Dent. Mater. J.*, vol. 25, no. 3, pp. 566–575, 2006.
- [120] G. Guerrero, P. H. Mutin, and a. Vioux, "Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 4367–4373, Nov. 2001.
- [121] L. Barrio, J. M. Campos-Martín, and J. L. G. Fierro, "Spectroscopic and DFT study of tungstic acid peroxocomplexes.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 11, pp. 2166–71, Mar. 2007.

- [122] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, and L. Smrcok, "Layered strontium phenylphosphonate: synthesis, thermal properties and crystal structure from X-ray powder diffraction data," *Solid State Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 873–878, May 2002.
- [123] R. Vadura and J. Kvapil, "Growth and lattice parameters of the lanthanide carboxylates I. Tetrahydrated lanthanide acetates," *Mater. Res. Bull.*, vol. 6, no. 9, pp. 865–873, 1971.
- [124] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton, and A. H. White, "Crystal Structure of Gadolinium(III) Acetate Tetrahydrate. Stereo- chemistry of the Nine-co-ordinate [M (bidentate ligand)3(unidentate ligand)3] System," *J. C. S. Dalt.*, vol. 3, pp. 454–458, 1979.
- [125] F. Ribot, P. Tolenado, and C. Sanchez, "X-ray and spectroscopic acetate tetrahydrate investigations of the structure of yttrium," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 85, pp. 239–245, 1991.
- [126] B. Barja, R. Baggio, M. T. Garland, P. F. Aramendia, O. Peña, and M. Perec, "Crystal structures and luminescent properties of terbium(III) carboxylates," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 346, pp. 187–196, Mar. 2003.
- [127] V. I. Belyi, A. A. Rastorguev, A. A. Remova, G. V Romanenko, and N. P. Sokolova, "Isomerism in the terbium(III) trifluoroacetate trihydrate dimer," *J. Struct. Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 587–594, 2002.
- [128] C. J. Kepert, L. Wei-Min, P. C. Junk, B. W. Skelton, and A. H. White, "Structural Systematics of Rare Earth Complexes. XI ('Maximally') Hydrated Rare Earth(III) trifluoro-and Trichloro-acetates," *Aust. J. Chem.*, vol. 52, no. 6, pp. 459–480, 1999.
- [129] S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology. 1. sol-gel processing*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [130] C. Fritz, G. Scholz, M. Feist, and E. Kemnitz, "Preparation and stabilization of aluminium trifluoroacetate fluoride sols for optical coatings," *Dalton Trans.*, vol. 41, no. 37, pp. 11351–60, Oct. 2012.
- [131] H. Eloussifi, J. Farjas, P. Roura, J. Camps, M. Dammak, S. Ricart, T. Puig, and X. Obradors, "Evolution of yttrium trifluoroacetate during thermal decomposition," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 108, no. 2, pp. 589–596, Sep. 2011.
- [132] C. Fritz, "Anorganisch-organische Kompositsysteme auf Basis von nanoskopischem Aluminiumfluorid," Humboldt-Universität zu Berlin, 2012.
- [133] G. B. Deacon and R. J. Phillips, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, pp. 227–250., 1980.
- [134] B. S. P. Bone, D. B. Sowerby, and R. D. Verma, "Crystal structure of tetrakis-μ-trifluoroacetato-bis triaqua(trifluoroacetato) praseodymium (III)," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, pp. 1544–1548, 1975.
- [135] S. I. Gutnikov, E. V. Karpova, M. a. Zakharov, and a. I. Boltalin, "Thulium(III) trifluoroacetates Tm(CF₃COO)₃ · 3H₂O and Tm₂(CF₃COO)₆ · 2CF₃COOH · 3H₂O: Synthesis and crystal structure," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 4, pp. 541–548, Apr. 2006.

- [136] D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, L. M. Perez, A. Rodrigue-Witchel, and C. Reber, "Synthesis and structure of a dinuclear gold(II) complex with terminal fluoride ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 10, pp. 4238–40, May 2011.
- [137] W. Sattler, S. Ruccolo, and G. Parkin, "Synthesis, structure, and reactivity of a terminal organozinc fluoride compound: hydrogen bonding, halogen bonding, and donor-acceptor interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 50, pp. 18714–7, Dec. 2013.
- [138] A. Jana, P. P. Samuel, H. W. Roesky, and C. Schulzke, "Preparation of iron carbonyl complexes of germanium(II) and tin(II) each with a terminal fluorine atom," *J. Fluor. Chem.*, vol. 131, no. 11, pp. 1096–1099, Nov. 2010.
- [139] M. A. Gauthier, I. Stangel, T. H. Ellis, and X. X. Zhu, "A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra," *Biomaterials*, vol. 26, no. 33, pp. 6440–8, Nov. 2005.
- [140] H. Schweikl, "Forschungsbericht Molekulare Toxikologie von Monomeren zahnärztlicher Komposite," Regensburg, 2009.
- [141] A. F. Fleisch, P. E. Sheffield, C. Chinn, B. L. Edelstein, and P. J. Landrigan, "Bisphenol A and related compounds in dental materials," *Pediatrics*, vol. 126, no. 4, pp. 760–8, Oct. 2010.
- [142] R. Janda, "Toxikologie der polymerisierbaren Füllungsmaterialien," *DFZ*, vol. 10, pp. 56–63, 2007.
- [143] A. Stepuk, D. Mohn, R. N. Grass, M. Zehnder, K. W. Krämer, F. Pellé, A. Ferrier, and W. J. Stark, "Use of NIR light and upconversion phosphors in light-curable polymers," *Dent. Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 304–11, Mar. 2012.
- [144] M. Uo, E. Kudo, A. Okada, K. Soga, and Y. Kogo, "Preparation and Properties of Dental Composite Resin Cured under Near Infrared Irradiation," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 551–554, 2009.
- [145] J. Chen and J. X. Zhao, "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing," *Sensors (Basel)*, vol. 12, no. 3, pp. 2414–35, Jan. 2012.
- [146] C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, and J. Lin, "Mesoporous SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln=Ce, Tb, Yb, Er) Hierarchical Microspheres: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 6928–6936, 2010.
- [147] F. Druon, S. Ricaud, D. N. Papadopoulos, A. Pellegrina, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, and P. Georges, "On Yb:CaF₂ and Yb:SrF₂: review of spectroscopic and thermal properties and their impact on femtosecond and high power laser performance," *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 3, p. 489, Jun. 2011.
- [148] N. Rakov, G. S. Maciel, and M. Xiao, "Upconversion fluorescence and its thermometric sensitivity of Er³⁺:Yb³⁺ co-doped SrF₂ powders prepared by combustion synthesis," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 985–989, Sep. 2014.

- [149] J. Sun, J. Xian, X. Zhang, and H. Du, "Hydrothermal synthesis of $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ micro-/nanocrystals with multiform morphologies and upconversion properties," *J. Rare Earths*, vol. 29, no. 1, pp. 32–38, Jan. 2011.
- [150] S. V. Kuznetsov, I. V. Yarotskaya, P. P. Fedorov, V. V. Voronov, S. V. Lavrishchev, T. T. Basiev, and V. V. Osiko, "Preparation of nanopowdered $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) Solid Solutions," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 3, pp. 315–320, Mar. 2007.
- [151] L. G. Jacobsohn, C. J. Kucera, T. L. James, K. B. Sprinkle, J. R. DiMaio, B. Kokuoz, B. Yazgan-Kukouze, T. a. DeVol, and J. Ballato, "Preparation and Characterization of Rare Earth Doped Fluoride Nanoparticles," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 3, pp. 2053–2068, Mar. 2010.
- [152] J.-L. Lemyre and A. M. Ritcey, "Synthesis of Lanthanide Fluoride Nanoparticles of Varying Shape and Size," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 3040–3043, May 2005.
- [153] R. C. Ropp, *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier B.V., 2013.
- [154] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. 32, pp. 751–767, 1976.
- [155] J. P. Laval, A. Abaouze, B. Frit, and A. Le Bail, "Short-Range Order in the Anion-Excess Fluorite-Related $\text{Ca}_{0.68}\text{Ln}_{0.32}\text{F}_{2.32}$ Solid Solutions : EXAFS Study of the Ln^{3+} Environment," *J. Solid State Chem.*, vol. 85, pp. 133–143., 1990.
- [156] V. a Chernyshev, a E. Nikiforov, and a D. Nazemnikh, "Hexamer clusters in $\text{MeF}_2\text{:Yb}^{3+}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 324, p. 012025, Oct. 2011.
- [157] V. a Chernyshev, a E. Nikiforov, V. P. Volodin, and G. S. Slepukhin, "Electronic structure of Yb^{3+} impurity centers in fluorites," *Phys. Solid State*, vol. 52, no. 9, pp. 1874–1879, Sep. 2010.
- [158] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*. John Wiley and Sons, Inc., 2008.
- [159] B. P. Sobolev, K. B. Seiranian, L. S. Garashina, and P. P. Fedorov, "Phase diagrams of the $\text{SrF}_2\text{-(Y,Ln)F}_3$ systems part I.—X-ray characteristics of phases," *J. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1, pp. 51–58, Apr. 1979.
- [160] B. P. Sobolev and K. B. Seiranian, "Phase Diagrams of Systems $\text{SrF}_2\text{-(Y,Ln) F}_3$. II . Fusibility of Systems and Thermal Behavior of Phases," *J. Solid State Chem.*, vol. 39, pp. 337–344, 1981.
- [161] T. M. Glushkova, D. N. Karimov, E. a. Krivandina, Z. I. Zhmurova, and B. P. Sobolev, "Nanostructured crystals of fluorite phases $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) and their ordering: Part III. A study of the refractive indices," *Crystallogr. Reports*, vol. 54, no. 4, pp. 603–608, Jul. 2009.
- [162] M. Y. Gryaznov, S. V. Shotin, V. N. Chuvil'deev, M. O. Marychev, E. A. Sul'yanova, S. N. Sul'yanov, and B. P. Sobolev, "Nanostructured crystals of $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ fluorite phases and their ordering: 6. Microindentation analysis of crystals," *Crystallogr. Reports*, vol. 57, no. 1, pp. 144–150, Jan. 2012.

- [163] B. P. Sobolev, "Nonstoichiometry in inorganic fluorides: I. Nonstoichiometry in MF_m-RF_n (m<n≤4) systems," *Crystallogr. Reports*, vol. 57, no. 3, pp. 434–454, May 2012.
- [164] B. P. Sobolev, "Non-stoichiometry in inorganic fluorides and phases with fluorite structure," *Butll. Soc. Cat. Cien.*, vol. XII, no. 2, pp. 275–332, 1991.
- [165] J.-J. Maguer, M. P. Crosnier-Lopez, and G. Courbion, ""Chimie Douce"" Synthesis and ab Initio Structure Determination of (H₃O) Yb₃ F₁₀, H₂O : A Diamond Type Stacking of UOA [8]," *J. Solid State Chem.*, vol. 128, pp. 42–51, 1997.
- [166] F. Le Berre, E. Boucher, M. Allain, and G. Courbion, "Synthesis, stability and zeolitic behavior of δAl_n3F₁₀,xH₂O and γThLn₂F₁₀,H₂O phases (Ln = lanthanide)," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 11, pp. 2578–2586, 2000.
- [167] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, and X. Zhang, "Spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055103, Mar. 2009.
- [168] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, 1921.
- [169] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 978–982, 1939.
- [170] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*. Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
- [171] D. Chen, Y. Yu, F. Huang, P. Huang, A. Yang, Z. Wang, and Y. Wang, "Monodisperse upconversion Er³⁺/Yb³⁺:MFC1 (M = Ca, Sr, Ba) nanocrystals synthesized via a seed-based chlorination route," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 47, no. 39, pp. 11083–5, Oct. 2011.
- [172] Q. Ju, Y. Liu, R. Li, L. Liu, W. Luo, and X. Chen, "Optical Spectroscopy of Eu³⁺ -Doped BaFCl Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 2309–2315, 2009.
- [173] Y.-P. Du, X. Sun, Y.-W. Zhang, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, and C.-H. Yan, "Uniform Alkaline Earth Fluoride Nanocrystals with Diverse Shapes Grown from Thermolysis of Metal Trifluoroacetates in Hot Surfactant Solutions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 4, pp. 2013–2019, Apr. 2009.
- [174] L. G. Jacobsohn, C. J. Kucera, T. L. James, K. B. Sprinkle, J. R. DiMaio, B. Kokuoz, B. Yazgan-Kukouz, T. a. DeVol, and J. Ballato, "Preparation and Characterization of Rare Earth Doped Fluoride Nanoparticles," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 3, pp. 2053–2068, Mar. 2010.
- [175] M. Pedroni, F. Piccinelli, T. Passuello, S. Polizzi, J. Ueda, P. Haro-Gonzalez, L. M. Maestro, D. Jaque, J. Garcia-Sole, M. Bettinelli, and A. Speghini, "Water(H₂O and D₂O) Dispersible NIR-to-NIR Upconverting Yb³⁺/Tm³⁺ Doped MF₂ (M=Ca, Sr) Colloids: Influence of the Host Crystal," *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, pp. 4906–4913, 2013.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.: a), b) Schematische Darstellung eines Apatitkristalls und c) Schematische Darstellung des Schmelzprismas mit interprismatischem Raum.	5
Abbildung 2.: Schematische Darstellung der glucanvermittelten Adhäsion von kariogenen Plaquebakterien an die Zahnschmelzoberfläche.	7
Abbildung 3.: Stephan-Kurve. Darstellung des zeitlichen Verlaufes des pH-Wertes in der Plaque nach Spülung mit einer 10%-igen Saccharose-Lösung. Nach dem Abfall des pH-Wertes auf einen für den Zahnschmelz kritischen Wert von $\text{pH}=5.4$ setzt der Remineralisationsprozess einige Minuten später ein. Die De- und Remineralisationsprozesse erfolgen mehrmals am Tag.	8
Abbildung 4.: Vereinfachtes Diagramm der Kariesentstehung nach Keyes und König. [23],[24].....	10
Abbildung 5.: a) Kristallstruktur des Hydroxylapatits, Blick auf die hexagonale Anordnung der Ca(I) -Ionen und PO_4^{3-} -Ionen entlang der (001)-Richtung (c -Achse). b) das Hydroxidion befindet sich etwas oberhalb der Ebene der entlang der c -Achse kanalbildenden Ca(II) -Ionen.[29].....	12
Abbildung 6.: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des Fluorapatits: a) Schematische Abbildung eines Apatitkristalls mit der Einzeichnung der c -Achse; b) Struktur der hexagonalen Anordnung der Fluorapatitkristalle. Die Hexagone sind miteinander über Ca(I) eckenverknüpft und über PO_4^{3-} -Tetraeder kantenverknüpft (in der Darstellung entlang der c -Achse als Dreiecke abgebildet); c) Darstellung der entlang der c -Achse kanalbildenden Ca(II) -Dreiecke, die in einem Winkel von 60° gegeneinander verdreht sind und in deren Mitte das Fluoridion sich genau in der Ebene befindet, im Gegensatz zu OH^- -Ionen im Hydroxylapatit (s.h. Abb. 5.b) d) komplexe Kristallstruktur des Fluorapatits mit Blick entlang der c -Achse.[29].....	12
Abbildung 7.: Strukturen einiger in Dentalkompositen eingesetzten Dimethacrylate.	19
Abbildung 8.: Darstellung der Abhängigkeit des Gesamtpotentials vom Abstand zweier Partikel für attraktive und repulsive Wechselwirkungen nach der DLVO-Theorie.....	30
Abbildung 9.: Vereinfachte Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach dem Modell von Stern.	31
Abbildung 10.: Darstellung des Gesamtpotentialverlaufs für die Wechselwirkung zweier Partikel. a) Die Potentialbarriere ist sehr groß, die repulsiven Kräfte überwiegen, eine stabile Dispersion liegt vor. b) Die Potentialbarriere ist hoch, die repulsiven und attraktiven Kräfte zwischen zwei Partikeln sind ungefähr gleich groß, ein sekundäres Minimum tritt auf, Bildung von lockeren Agglomeraten, eine metastabile Dispersion liegt vor. c) Potentialbarriere nicht vorhanden, repulsive Kräfte vernachlässigbar, schnelle (irreversible) Agglomeration, eine instabile Dispersion liegt vor.....	32
Abbildung 11.: WAXS-Diffraktogramme der unterschiedlich alten SrF_2 -Sole ($c=0.2 \text{ M}$).....	39
Abbildung 12.: HRTEM-Aufnahme von SrF_2 -Nanopartikeln, erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in ein eine Woche altes 0.2 M SrF_2 -Sol und anschließende Trocknung bei 50°C für 2 Stunden.	40
Abbildung 13.: ^1H -NMR-Spektren eines 0.2 M SrF_2 -Sols, aufgenommen zu verschiedenen Alterungszeitpunkten.....	42

Abbildung 14.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$	45
Abbildung 15.: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der Xerogele der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 25$ kHz....	46
Abbildung 16.: Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) dem Xerogel der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x \sim 1$ und (e) dem Präkursor $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ sowie bislang unbekannten Verbindungen (b) bis (d).....	48
Abbildung 17.: a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1 zur Veranschaulichung der Koordination des Strontiums und des Aufbaus der Kettenstruktur, b) Kristallpackung in 1, die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet, c) die Anordnung der Kettenstruktur entlang der kristallographischen a -Achse.....	49
Abbildung 18.: ^1H -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 25$ kHz.	51
Abbildung 19.: ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektren der Xerogele der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit (a) $x=0.3$, (b) $x=0.7$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.3$, (e) $x=1.6$ und (f) $x=2.0$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz.	52
Abbildung 20.: ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektren des Präkursors $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (a) und der Verbindung 1 (b), aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz.....	53
Abbildung 21.: a) ^1H - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektrum und b) ^{19}F - ^{13}C CP MAS-NMR-Spektrum der Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x \sim 1$, aufgenommen bei $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz.....	54
Abbildung 22.: Die intensitätsgewichtete (links) und volumengewichtete (rechts) Partikelgrößenverteilungen eines 0.05 M Sols.....	55
Abbildung 23.: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektren statischer Messungen des 0.05 M Sols nach Zugabe von 1 Äquivalent HF_{EtOH} aufgenommen nach a) 6 Monaten und b) 3 Tagen.....	56
Abbildung 24.: DTA/TG-Aufnahme der Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ ($x \sim 1$) mit den Einzelionenströmen für $m/z=18$ (H_2O), $m/z=44$ (CO_2) und $m/z=45$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$).	57
Abbildung 25.: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der bei 400 °C und 100 °C getemperten Verbindung der Zusammensetzung $\text{SrF}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$ mit $x \sim 1$, gemessen bei $\nu_{\text{rot}} = 25$ kHz.....	57
Abbildung 26.: Darstellung der Packung des $\text{SrSiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a) entlang der (001)-Blickrichtung und b) entlang der (100)-Blickrichtung. Die Wasserstoffe sind nicht eingezeichnet.....	58
Abbildung 27.: Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Calcium- und Barium-Verbindung nach Umsetzung des jeweiligen Acetats mit 1 Äquivalent HF_{EtOH}	59
Abbildung 28.: : ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von: a) Barium-Verbindung mit $\text{Ba:F}=1:1$ und b) Calcium-Verbindung mit $\text{Ca:F}=1:1$, beide gemessen bei 20 kHz, c) aus der Sol-Gel-Synthese erhaltenen CaF_2 -Xerogels, gemessen bei 25 kHz.	60
Abbildung 29.: Diffraktogramme der mit Phosphonsäuren modifizierten SrF_2 -Xerogele.....	64

Abbildung 30.: ^{31}P -NMR-Spektren des 10 mol-% enthaltenden 0.2 M SrF_2 -Sols, aufgenommen zu unterschiedlichen Zeitpunkten.	65
Abbildung 31.: IR-Spektren von (a) SrF_2 , (b) SrF_2 mit 10 mol-% PPA, (c) SrF_2 mit 20 mol-% PPA, (d) SrF_2 mit 30 mol-% PPA, (e) SrF_2 mit 50 mol-% PPA und (f) reine PPA.....	66
Abbildung 32.: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektren von einem (a) 0.2 M SrF_2 -Sol, (b) 1 M SrF_2 -Sol in TEGDMA mit Disperbyk [®] 102 und (c) 1 M SrF_2 -Sol in TEGDMA mit Span [®] 20, aufgenommen statisch im 4 mm-Rotor.	70
Abbildung 33.: Transparente Volumenkörper von SrF_2 -basierten Nanokompositen mit 12.5 Gew.-% an Festkörper unter Verwendung von Disperbyk [®] -102 (links) und Span [®] 20 (rechts) als Dispergieradditiv.	70
Abbildung 34.: Reaktionsweg zur Darstellung von transparenten Solen über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese. Das Produkt kann als $\text{YbF}_{3-x}(\text{CF}_3\text{COO})_x$ mit $x \sim 1$ beschrieben werden.	72
Abbildung 35.: Röntgenpulverdiffraktogramme des wasserfreien Ytterbiumacetats (oben) und des Ytterbiumacetat-Tetrahydrats (unten).	73
Abbildung 36.: a) Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 2, der besseren Übersicht wegen sind nicht alle Wasserstoffatome dargestellt, b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2 zur Veranschaulichung des Aufbaus der Kettenstruktur, Blickrichtung (010) und c) die Anordnung der Kettenstruktur entlang der kristallographischen a -Achse.	75
Abbildung 37.: Intensitätsgewichtete (links) und volumengewichtete (rechts) Partikelgrößenverteilung ermittelt mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) für verschieden konzentrierte Sole.....	77
Abbildung 38.: Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) des Xerogels (a), nach thermischer Behandlung bei 300 °C (b) und 500 °C (c). Die Reflexe vom Probenhalter sind mit * markiert.	78
Abbildung 39.: DTA/TG-Aufnahme des amorphen Xerogels mit den Einzelionenströmen für $m/z=18$ (H_2O), $m/z=19$ (F), $m/z=44$ (CO_2) und $m/z=69$ (CF_3^+).	79
Abbildung 40.: HRTEM-Aufnahme der amorphen Schicht, erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in ein 10 Tage altes 0.1 M Sol.	80
Abbildung 41.: ATR-IR-Spektren der an der Reaktion beteiligten Ytterbium(III)-Verbindungen: a) Ytterbiumacetat-Tetrahydrat, b) wasserfreies Ytterbiumacetat, c) Präkursor 2, d) das aus transparentem Sol erhaltene Xerogel nach Umsetzung mit 2 eq HF_{MeOH} , e) Ytterbiumtrifluorid YbF_3 . Die blaue Markierung entspricht der Zuordnung der Banden der Acetatgruppe, mit rot sind die Banden der Trifluoracetatgruppen markiert.....	80
Abbildung 42.: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms der Verbindung 3 (oben) mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (unten).	83
Abbildung 43.: a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 3 zur Veranschaulichung des oktaedrischen Aufbaus, b) Darstellung des Packungsmusters von 3 entlang der (100)-Richtung.	84
Abbildung 44.: Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) der Verbindung 3 (a), nach thermischer Behandlung dieser bei 250 °C (b) und 400 °C (c). Die Reflexe vom Probenhalter sind mit * markiert.85	85

Abbildung 45.: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung eines 1 M Sols zu verschiedenen Alterungszeitpunkten.....	89
Abbildung 46.: ATR-IR-Spektren des Xerogels, erhalten aus dem transparenten 0.1 M Sol (a), aus dem transparenten 1 M Sol erhaltenen Xerogel (b), dem eingetrübten 1 M Sol (c) und dem Präzipitat nach Sedimentation des 1 M Sols (d).	90
Abbildung 47.: Röntgenpulverdiffraktogramme des Xerogels, erhalten aus einem trüben 1 M Sol (ca. 4 Monate alt) nach thermischer Behandlung bei (a) 60 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C und (e) 600 °C. Mit ° gekennzeichnete Reflexe sind der Ytterbiumoxofluorid-Phase zugeordnet (vgl. $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ PDF: 80-1125). Die erwartete Reflexlage des YbF_3 ist als Balkendiagramm dargestellt (PDF: 034-0102).	92
Abbildung 48.: HRTEM-Aufnahme eines eingetrübten 1 M Sols.	93
Abbildung 49.: Aufnahmen der transparenten Nanokomposite als Volumenkörper mit Feststoffanteilen von (a) 10 Gew.-%, (b) 20 Gew.-%, (c) 30 Gew.-% und (d) 40 Gew.-% an Ytterbium in PolyTEGDMA.	95
Abbildung 50.: ATR-IR-Spektren der <i>nano</i> -Metallfluoride enthaltenden Volumenkörper auf Dimethacrylatbasis.	97
Abbildung 51.: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des <i>nano</i> - SrF_2 und des aus dem gemischten SrF_2 - YbF_3 -System erhaltenen Xerogels. Der Reflex vom Probenhalter ist mit * markiert.	104
Abbildung 52.: Graphische Darstellung der Gitterkonstante a in Abhängigkeit von der Yb-Konzentration in den nichtstöchiometrischen Phasen der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	106
Abbildung 53.: Intensitätsgewichtete (links) und volumengewichtete (rechts) Partikelgrößenverteilung des transparenten 0.2 M $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Sols mit $x=0.53$	106
Abbildung 54.: (a) HRTEM-Aufnahme der $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solpartikel ($x=0.53$), erhalten durch Eintauchen des TEM-Netzes in ein 0.2 M Sol und anschließender Trocknung bei 60 °C und (b) HRTEM-Aufnahme der bei 300 °C getemperten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solpartikel ($x=0.53$). Die theoretischen Netzebenenabstände für die $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phase mit $x=0.53$ sind in der Tabelle oben rechts aufgeführt.	107
Abbildung 55.: STEM-Aufnahme der bei 300 °C getemperten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Partikel ($x=0.53$) und das dazugehörige Hypermap der Elemente Sr, Yb, F, C und O.	108
Abbildung 56.: (a) Röntgenpulverdiffraktogramm des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Xerogels ($x=0.53$), erhalten aus dem trüben methanolischen Sol und (b) Röntgenpulverdiffraktogramm des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Xerogels ($x=0.53$), erhalten aus dem transparenten wässrigen Sol. Die Referenz des kristallinen SrF_2 ist mit der entsprechenden PDF-Nummer eingetragen.	109
Abbildung 57.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Xerogele, erhalten aus transparenten unterschiedlich alten $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Solen ($x=0.53$).	111
Abbildung 58.: Röntgenpulverdiffraktogramme der nichtstöchiometrischen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ -Phasen nach thermischer Behandlung bei 300 °C (oben) und 700 °C (unten).	113

Abbildung 59.: Graphische Darstellung der aus den Diffraktogrammen ermittelten Gitterkonstante a der bei 300 und 700 °C getemperten nichtstöchiometrischen Phasen $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$.	114
Abbildung 60.: Röntgenpulverdiffraktogramme des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0.37$) nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen.	116
Abbildung 61.: Röntgenpulverdiffraktogramme des $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0.44$) nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen.	116
Abbildung A 1: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms der Verbindung 1 (b) mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (a).	148
Abbildung A 2: ATR-IR-Spektren zur Bestimmung der Wellenzahldifferenz $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{CO}_2)$ von a) Ytterbiumtrifluoracetat-Trihydrat, b) Verbindung 2, c) Xerogel und d) Verbindung 3.	148
Abbildung A 3: Ergebnisse der Durchführung der T1-Test: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der unbekannten kristallinen fluorhaltigen Verbindung v.u.n.o. mit $D1=5$ s, $D1=10$ s, $D1=20$ s, $D1=30$ s, $D1=60$ s, $D1=120$ s und $D1=240$ s, gemessen bei 25 kHz.	149
Abbildung A 4: Röntgenpulverdiffraktogramme der aus dem 3 Tage und 6 Monate alten 0.05 M Solen erhaltenen Xerogele.	149
Abbildung A 5: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung des 0.2 M Sols bei Verwendung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Präkursor mit einer Yb-Konzentration von 37 mol-% (rechts) und 44 mol-% (links).	149

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Komposite nach Art ihrer Füllertypen (nach Lutz und Philips, 1983).....	21
Tabelle 2: Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse.....	50
Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel.	61
Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Präkursoren und ihrer Vorbehandlung.	62
Tabelle 5: Übersicht der eingesetzten Stabilisatoren zu einem 0.2 M SrF_2 -Sol.	62
Tabelle 6: Untersuchung der Modifizierung des SrF_2 mit verschiedenen Phosphonsäuren.	65
Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Untersuchung der Redispergierbarkeit von SrF_2 -Nanopartikeln.	67
Tabelle 8: Übersicht über die eingesetzten Additiva zu einer 1 M Suspension des SrF_2 in TEGDMA. 68	
Tabelle 9: Übersicht der berechneten (Calc.) und experimentell bestimmten (Exp.) Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse des Ytterbiumacetat-Tetrahydrats und des wasserfreien Ytterbiumacetats. .	73
Tabelle 10: Die Frequenzen der asymmetrischen und symmetrischen C=O-Valenzschwingung, die daraus berechnete Wellenzahldifferenz und die Zuordnung der Art der Koordination der Trifluoracetatgruppe auf Basis röntgenographischer Ergebnisse. Die vermutete Koordinationsart der unbekannten Struktur ist in Klammern gesetzt. Alle Ergebnisse stammen aus der vorliegenden Arbeit.	87
Tabelle 11: Übersicht über die eingesetzten Stabilisatoren bei der Synthese transparenter Kompositmaterialien.	96
Tabelle 12: Übersicht über Strukturparameter und physikalische Eigenschaften des SrF_2 . [153]	102
Tabelle 13: Übersicht über die Zusammensetzung der nichtstöchiometrischen Phasen.	105
Tabelle 14: Produktübersicht nach thermischer Behandlung nichtstöchiometrischer Phasen bei verschiedenen Temperaturen.	112
Tabelle 15: Zusammensetzung und berechnete Gitterkonstanten der bei 700 °C behandelten Phasen.	114
Tabelle 16: Übersicht über die Zusammensetzung und wichtige Größen der erhaltenen nichtstöchiometrischen Phasen bei Verwendung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Präkursor.....	115

Anhang

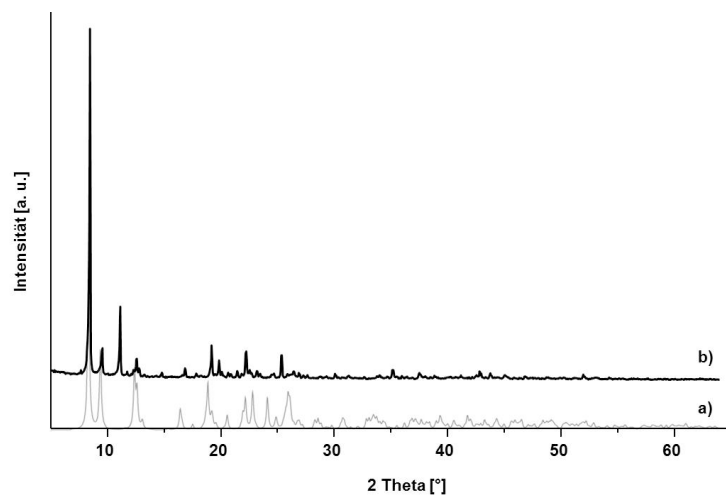


Abbildung A 1: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms der Verbindung 1 (b) mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (a).

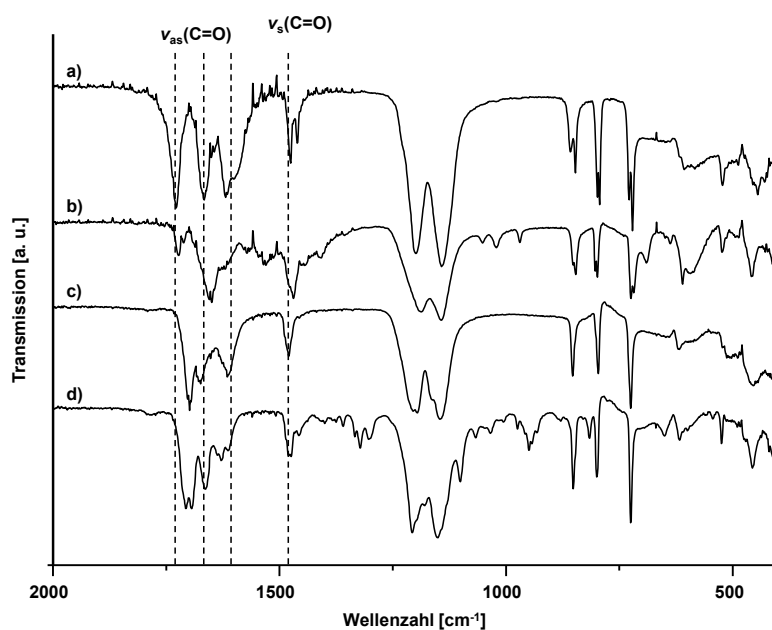


Abbildung A 2: ATR-IR-Spektren zur Bestimmung der Wellenzahldifferenz $\Delta\nu_{as-s}(CO_2)$ von a) Ytterbiumtrifluoroacetat-Trihydrat, b) Verbindung 2, c) Xerogel und d) Verbindung 3.

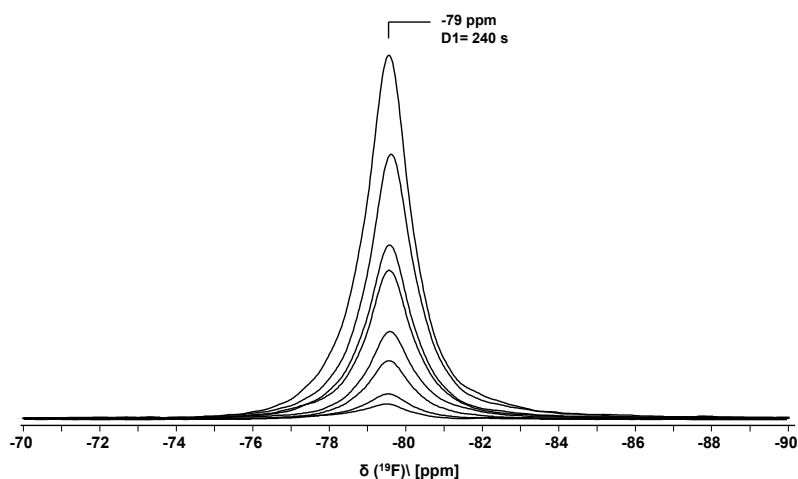


Abbildung A 3: Ergebnisse der Durchführung der T_1 -Test: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der unbekannten kristallinen fluorhaltigen Verbindung v.u.n.o. mit $D_1=5$ s, $D_1=10$ s, $D_1=20$ s, $D_1=30$ s, $D_1=60$ s, $D_1=120$ s und $D_1=240$ s, gemessen bei 25 kHz.

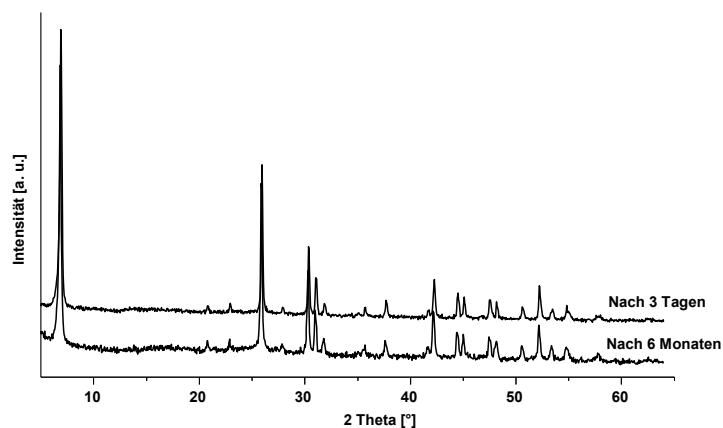


Abbildung A 4: Röntgenpulverdiffraktogramme der aus dem 3 Tage und 6 Monate alten 0.05 M Solen erhaltenen Xerogele.

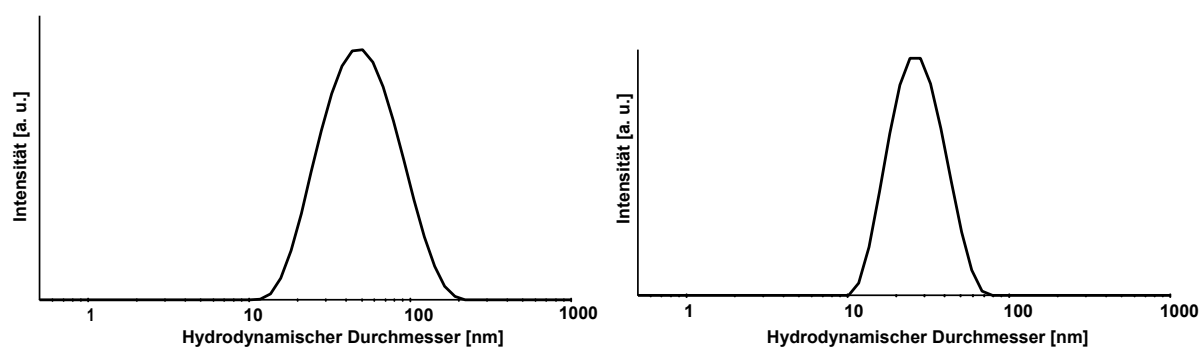


Abbildung A 5: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung des 0.2 M Sols bei Verwendung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Präkursor mit einer Yb-Konzentration von 37 mol-% (rechts) und 44 mol-% (links).

Danksagung

Zuallererst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Erhard Kemnitz für die Möglichkeit der Bearbeitung eines anwendungsbezogenen Themas sowie für die gute Betreuung und Unterstützung während der Arbeit und den mir gewährten wissenschaftlichen Freiraum bei der Erstellung dieser.

Ferner möchte ich den Personen danken, deren Beiträge in diese Arbeit eingeflossen sind: Dr. Gudrun Scholz und Dr. Detlef Heidemann für die Festkörper-NMR-Messungen, Dr. Michael Feist und Sigrid Bäßler für die thermoanalytischen Untersuchungen, Dr. Anton Dimitrov für die in der Arbeit genannten Kristallstrukturanalysen sowie meiner Forschungspraktikantin Nasrin Abdulhanan. Darüber hinaus danke ich Dr. Holm Kirmse vom Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin für die TEM-Aufnahmen und Dr. Franziska Emmerling und ihrer Arbeitsgruppe von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für die durchgeführten WAXS-Experimente.

Genauso weiß ich die Hilfsbereitschaft des gesamten Arbeitskreises Kemnitz und die angenehme Zusammenarbeit zu schätzen. Mein Dank gilt allen aktuellen und insbesondere auch allen ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, mit denen ich während meiner Promotionszeit zusammenarbeiten durfte.

Abschließend danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 1582 „Fluor als Schlüsselement“.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Berlin, den 27.12.2014

Larisa Schmidt

